

温度与 pH 对静态厌氧发酵产甲烷的影响

王法武¹, 刘德新², 陈浩², 黄世臣^{2*}

(1. 吉林省抚松县农业科学技术推广站, 吉林抚松 134500; 2. 延边大学农学院农业资源与环境系, 吉林延吉 133002)

摘要 [目的] 筛选静态厌氧发酵产甲烷的最佳试验条件。[方法] 自行研制甲烷厌氧发酵装置生物反应器, 以牛、兔和熊的粪便为发酵物料, 对甲烷产生的最适温度、物料发酵初始 pH 以及物料的初始碳氮比对甲烷产生的影响进行研究。[结果] 发酵温度为 35 °C, 物料的初始 pH 为 7 时可获得最大的甲烷产量, 牛粪的碳氮比最适合发酵产甲烷气。改变发酵温度和物料初始 pH 对总产气量有影响, 但对发酵周期影响不大。[结论] 该研究可为利用家畜粪便制造沼气提供理论依据和参考。

关键词 温度; pH; 甲烷; 厌氧发酵

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)33-11839-03

Effects of Temperature and pH Value on Methane Yield during Process of Static Anaerobic Fermentation

WANG Fa-wu¹, LIU De-xin², CHEN Hao², HUANG Shi-chen^{2*} (1. Agricultural Science and Technology Promotion Station, Fusong, Jilin 134500; 2. Department of Agricultural Resources and Environment, Agricultural College of Yanbian University, Yanji, Jilin 133002)

Abstract [Objective] The research aimed to screen the optimum experimental conditions of static anaerobic fermentation for the production of methane. [Method] The bioreactor for producing methane was developed. Then taken wastes of cow, rabbit and bear as fermentation material, the effects of temperature, initial pH and ratio of carbon and nitrogen on methane yield were studied. [Result] The results showed that the most yield of methane could be harvested under conditions with temperature of 35 °C and the fermentation initial pH value of 7. The ratio of carbon source to nitrogen source was an important parameter affecting yield of methane. The cow dung was the best material for producing methane under static anaerobic fermentation. [Conclusion] This study could provide theoretical references for the methane production with animal wastes as materials.

Key words Temperature; pH; Methane; Anaerobic fermentation

当前, 能源危机和环境污染问题已越来越为人们所关注, 废弃物的再生和能源化成为人们目前关注的热点。近年来, 我国畜禽养殖业发展迅速, 畜禽养殖数量和规模不断扩大, 其中粪便的产量也不断加大, 远远超过了自然分解能力^[1]。在大面积堆放过程中, 还会产生温室气体——CO₂ 和 CH₄, 如果能将这些所谓的“废弃物”合理地进行处理, 并将产生的气体收集起来, 将是一个很大的资源。目前国内相对农业上产生的废弃物, 如作物秸秆^[2]、牲畜和家禽的粪便^[3-4]、有机生活垃圾^[5]等用来生产生物能源的研究和实践已经取得了可喜的成绩。中国天然气资源很紧缺, 而能替代天然气的沼气的巨大资源潜力尚未被广泛认识和认真地开发, 研究表明, 中国产业沼气具有相当于年产 900 亿 m³ 天然气的开发潜力, 是很有前景的生物质能源^[6]。

该研究利用小型自制厌氧发酵反应装置, 研究了 3 种发酵物料在不同温度和不同发酵物料初始 pH 下, 沼气产生的速度和日产生量, 以期利用家畜粪便制造沼气提供理论依据和参考。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 物料的采集。取新鲜的牛粪、兔粪和熊粪作为发酵物料, 物料均收集自延边大学农学院动物养殖场, 牛、兔的食物来源主要为青草, 熊的食物来源主要是市售的以玉米、大豆等制成的饲料。

1.1.2 接种物。以牛粪经厌氧发酵的残余物作为接种物。

1.2 甲烷生产装置的设计与组装 试验装置设计如图 1 所示。

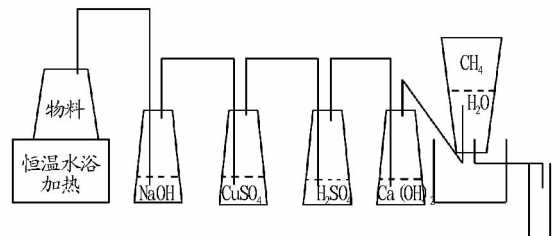


图 1 静态厌氧发酵生产甲烷装置示意

1.3 物料总有机碳和全氮的测定 物料总有机碳和全氮的测定分别用外加热法和半微量凯氏法^[7]。

1.4 温度对甲烷产量影响的测定 恒温发酵温度分别设为 30、35、40 °C。取新鲜的牛粪、兔粪、熊粪各 200 g, 加 100 g 接种物和 150 ml 水于 500 ml 三角瓶中混均后, 将其置于恒温水浴培养器内, 按图 1 所示连接, 用排水法和燃烧法测定每日的产气量, 每个处理 3 次重复。

1.5 pH 对甲烷产量影响的测定 物料的混配同“1.4”, 混匀后用精密 pH 计将物料的初始 pH 用 0.1 M 的 NaOH 或 HCl 分别调制为 5、6、7、8、9, 然后将发酵瓶置于 35 °C 恒温水浴锅内培养, 每个处理 3 次重复。

2 结果与分析

2.1 物料总有机碳、全氮含量 经测定, 不同物料总有机碳及全氮含量见表 1。由表 1 可见, 牛粪的总有机碳含量高于兔粪和熊粪的, 兔粪和熊粪的总有机碳含量相当; 三者的全氮含量相差不大。牛粪的碳氮比最高。

2.2 温度对不同物料发酵产甲烷的影响 在静态厌氧发酵条件下, 以牛粪、兔粪和熊粪为发酵物料, 不同温度下的甲烷日

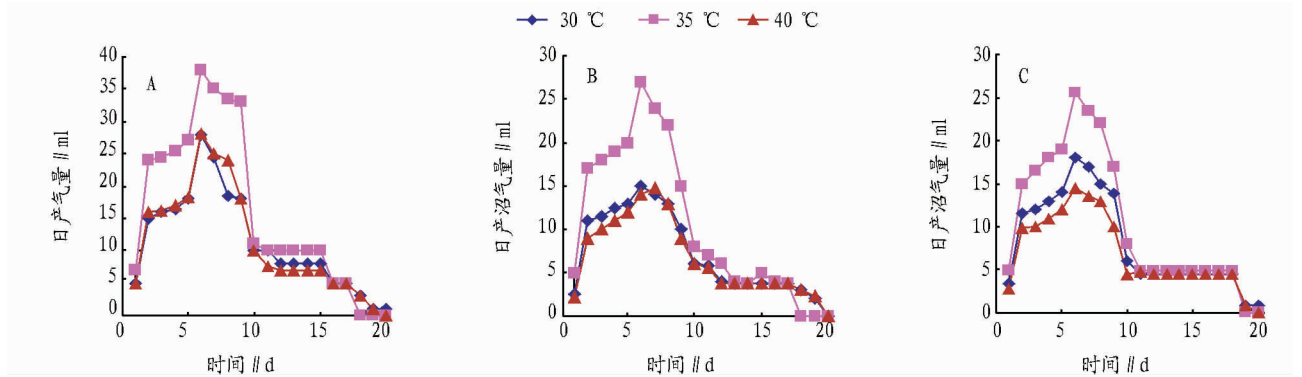
作者简介 王法武(1974-), 男, 吉林抚松人, 高级农艺师, 从事农技术推广研究。* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事生物修复研究。

收稿日期 2014-10-16

产量见图2。由图2可知,不同温度下甲烷产生的规律相同,即甲烷的产生与培养时间的关系呈正态分布曲线状。以牛粪作为发酵物料甲烷日产量(38 ml)明显高于兔粪(28 ml)和熊粪(26 ml),以兔粪和熊粪作为发酵物料的日产气量相当;3种物料均在35℃条件下最有利于甲烷的产生,不同物料均在发酵处理6 d时达到最大日产气量;产气周期约为14 d。

表1 不同物料总有机碳及全氮含量

| 物料 | 总有机碳//% | 全氮//% | C/N |
|----|---------|-------|-----|
| 牛粪 | 27.3 | 1.2 | 24 |
| 兔粪 | 22.4 | 1.6 | 14 |
| 熊粪 | 22.7 | 1.3 | 17 |

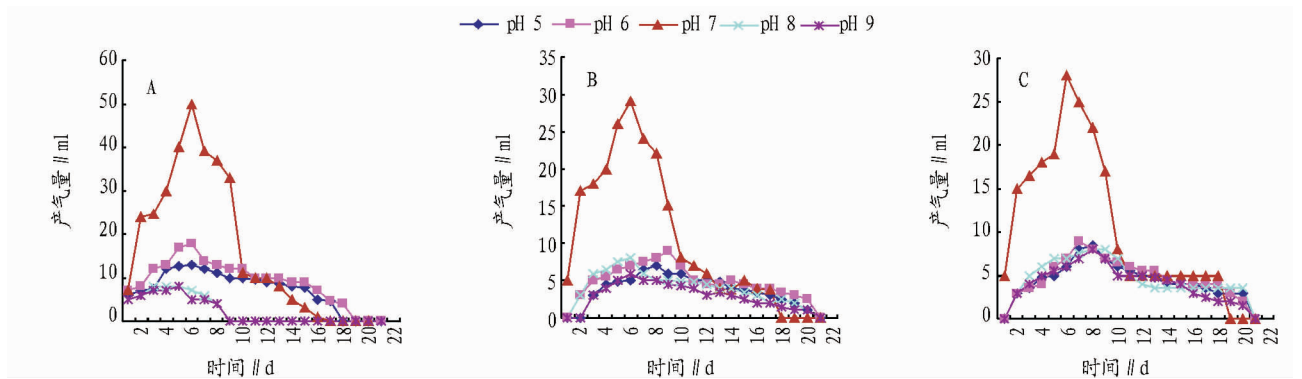


注:A为牛粪,B为兔粪,C为熊粪。

图2 温度对不同物料发酵产甲烷的影响

2.3 pH 对不同物料发酵日产甲烷量的影响 3种物料不同初始pH对发酵日产甲烷量的影响见图3。由图3可以看出,产甲烷菌群对物料的初始pH十分敏感。物料初始pH为7,日产气量最高,偏酸或偏碱环境均不利于甲烷的产生,初始物料的pH高于8时,产气量近乎为零。在物料的初始pH为

7时,其最大日产气量为50 ml,明显高于相同温度(35℃)下牛粪自然发酵最高日产气量(35 ml),但在最适的pH下,不能提高甲烷的最大日产量,也不能对发酵产气量到达最高时间和产气周期产生影响。



注:A为牛粪,B为兔粪,C为熊粪。

图3 pH对不同物料发酵日产甲烷量的影响

2.4 最适温度与pH下3种物料总产气量比较 3种物料在最适的pH和温度条件下厌氧发酵18 d的总产气量如图4所示。由图4可以看出,以牛粪为发酵物料时产甲烷量最多(318.5 ml),显著高于兔粪(208.6 ml)和熊粪(209.4 ml)处理,兔粪和熊粪处理的总产气量无显著差异。

3 结论

在恒温静态发酵条件下,最适的温度为35℃,发酵物料的最适初始pH为7,可获得最高的甲烷产量,碳氮比对甲烷产量的影响明显。最适的发酵温度和物料初始pH对甲烷生产的周期没有影响。适时选用牛粪厌氧发酵后残余物作为接种物可实现发酵零启动,可明显缩短产气周期。

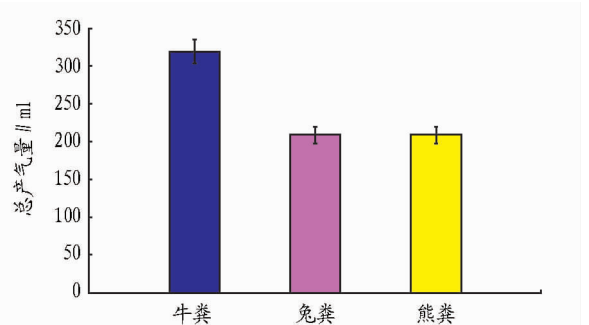


图4 3种物料在最适pH与发酵温度下的总产气量

4 讨论

在厌氧发酵生产甲烷的过程中,产甲烷菌对温度极其敏

感^[8],也是产甲烷气的限速步骤,除温度外,物料的 pH、物料的碳氮比及其氮的形态^[9],以及反应器中溶解氧的浓度都是影响甲烷生产的主要因素。试验中得到的最适厌氧发酵温度 35 ℃ 与众多文献报道的一致^[9-14],选用牛粪发酵残余物作为接种物在最适的发酵温度下可实现零时间启动,故可大大缩短发酵周期。虽然如此,天然饲料也会因水体、土壤等的污染导致某些抑制甲烷气体产生的物质存在,从而使最适碳氮比和发酵条件下的产气量不高,因此有必要对物料中其他抑制性化学物质进行适当的检测和处理,以减少其造成的不利影响。

参考文献

- [1] 程一鸣,徐杰明,吴瑶,等. 完全混合厌氧反应器(CSRT)在农村沼气发电工程中的应用[J]. 能源研究与利用,2014(1):42-45.
- [2] 陈小华,朱洪光. 农作物秸秆产沼气研究进展与展望[J]. 农业工程学报,2007(3):279-283.
- [3] 张翠丽,李轶冰,卜东升,等. 牲畜粪便与麦秆混合厌氧发酵的产气量、

- 发酵时间及最优温度[J]. 应用生态学报,2008(8):1817-1822.
- [4] 于颖,王宏燕,周东兴. 畜禽粪便的资源化利用[J]. 东北农业大学学报,2009(8):140-144.
- [5] 赵云飞,刘晓玲,李十中,等. 餐厨垃圾与污泥高固体联合厌氧产沼气的特性[J]. 农业工程学报,2011(10):255-260.
- [6] 程序,梁近光,郑恒受,等. 中国“产业沼气”的开发及其应用前景[J]. 农业工程学报,2010(5):1-6.
- [7] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:农业出版社,1981.
- [8] 马诗淳. 沼气发酵微生物代谢调控技术研究[D]. 北京:中国农业科学院,2009.
- [9] 史金才,廖新伟,吴银宝. 4种畜禽粪便厌氧发酵产甲烷特性研究[J]. 中国生态农业学报,2010(3):632-636.
- [10] 傅建辉. 牛粪高效沼气发酵工艺的探讨[J]. 中国沼气,1991(4):48-49.
- [11] 于晓章,彭晓英,周朴华. 温度对厌氧嗜热菌群产甲烷能力的影响[J]. 湖南农业大学学报:自然科学版,2005(4):422-426.
- [12] 黄岳海,赵伟. 沼气发酵的基本条件(一)[J]. 新农业,2006(8):61.
- [13] 黄岳海. 常温发酵大中型沼气池启动步骤与方法(上)[J]. 新农业,2007(3):61.
- [14] 南艳艳,邹华,严群,等. 秸秆厌氧发酵产沼气的初步研究[J]. 食品与生物技术学报,2007(6):64-68.

(上接第 11785 页)

不完善,管理不到位,导致 TMV 大面积侵染。2012 年的马场育苗工场和白石岩育苗工场均不具备独立的供水系统,从周边小河道引水,在河道附近堆积大量上年剩余的烟杆,造成水体污染,水源取样检测结果呈阳性,同时马场育苗工场还是当年新建大棚,管理不到位,导致 TMV 毁灭性侵染所育苗全部报废。2012~2013 年的茅坡育苗工场、黄土育苗工场管理不到位,大棚周围杂草丛生,经采样检测部分杂草呈阳性结果。十字育苗工场与云盘育苗工场 2013 年病毒检出率大幅提高,其主要原因可能是技术人员更替,苗期管理出现问题,如剪叶过程剪叶机消毒不彻底,导致大面积感染。天龙育苗工厂管理严格,大棚周围无杂草,育苗过程严把质量关,每一步均做到严格消毒,病毒检出率一直保持较低水平。毛栗哨育苗工场随着管理人员意识的提高,以及对周围环境及育苗过程的各个环节要求的不断提高,病毒检出率呈逐年下降趋势。

3 结论与讨论

通过对 2011~2013 年安顺市烟区 4 980 个烟苗样品进行 TMV 阳性检测分析显示,所有检测批次的样品均有一定的带毒率,不同年度间烟苗 TMV 阳性检出率有较大差异,特别是 2012 年,有 2 个育苗工场水源出现问题,导致整个工场的烟苗报废,损失巨大。

对不同大棚烟苗 TMV 检测结果表明,不同棚型培育烟苗 TMV 带毒率有明显差异,小拱棚及插地大棚烟苗 TMV 阳性检出率最低,育苗工场病毒检出率普遍偏高,随着育苗集中度的提高,烟苗感染 TMV 的风险增大。烟苗带毒率与育苗集约化程度有密切关系。小拱棚及插地大棚覆盖面积小,规模化程度低,基本不进行剪叶,病毒检出率相对较低。育苗工场烟苗覆盖整个安顺烤烟种植区的 70%,规模化程度

高,在烟苗移栽前一般要进行 2~3 次剪叶,大大提高了 TMV 病毒的感染几率。

通过对各年 TMV 高发大棚进行实地调研,发现漂浮苗带毒率与育苗棚管理水平密切相关。2011 年白石岩育苗工场及 2012 年的梅旗育苗工场和马场育苗工场属于新建育苗点,管理不到位,设施不齐全,导致烟苗带毒率大大增加。供水设施应独立,否则,一旦水源污染,将导致整个育苗工场的烟苗报废。清理周围环境,去除杂草减少初侵染原。剪叶等育苗管理操作是烟草普通花叶病毒病的传播的重要途径。随着剪叶次数增加,烟苗 OD 值增大,烟苗带毒率增加。减少剪叶次数是降低烟苗带毒率的有效措施。

参考文献

- [1] 孟建玉,耿召良,曹毅,等. 贵州烟草漂浮苗的花叶病毒带毒率[J]. 贵州农业科学,2011,39(11):107-109.
- [2] 云南省烟草科学研究所. 烟草栽培学[M]. 昆明:云南科技出版社,1993:174-175.
- [3] 张崑,胡宁贵,王修林. 安顺市烟草主要病毒病原鉴定[J]. 贵州农业科学,2010,38(11):133-134.
- [4] 徐兴阳,欧阳进,杨明. 几种防治烟草普通花叶病药剂的田间药效[J]. 烟草科技,2005(1):47-48.
- [5] 刘勇,李应金. 云南烟草漂浮苗主要病毒病种类的检测[J]. 烟草科技,2006(11):58-61.
- [6] 吴艳兵,颜振敏,谢荔岩,等. 天然抗烟草花叶病毒大分子物质研究进展[J]. 微生物学通报,2008,35(7):1096-1101.
- [7] 洪健,李德葆,周雪平. 植物病毒分类图谱[M]. 北京:科学出版社,2001:189-192.
- [8] 曾嵘,滕永忠,张庆刚,等. 烤烟漂浮育苗中 TMV 的发生及预防研究[J]. 云南农业大学学报,2005,20(1):136-139.
- [9] 李凡,王钰丽,吴德喜,等. 烤烟漂浮育苗中普通花叶病的主要传播途径[J]. 烟草科技,2006(10):53-55.
- [10] 刘勇,江红甲,布云红,等. 烟草漂浮苗花叶病毒病重要初侵染源的探讨[J]. 浙江农业科学,2008(4):483-492.
- [11] 尹跃艳,端永明,徐兴阳,等. 昆明烟区育苗点烟草花叶病毒初侵染源的检测与分析[J]. 西南农业学报,2012,25(1):166-168.