

猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的能源转换效率研究

杨斌,王强,王昌梅,赵兴玲,柳静,杨红,刘士清,尹芳*,张无敌* (云南师范大学,云南昆明 650500)

摘要 [目的]探讨猪粪厌氧发酵先产氢气后产甲烷的能源转换效率,以期提高传统厌氧发酵的能源转换效率。[方法]将发酵料液的pH调节至4.5~5.5,首先进行厌氧发酵产氢气,产氢结束后将产氢发酵液的pH调节至6.5~7.5进行厌氧发酵产甲烷。[结果]猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的产能效率为44.06%,明显高于猪粪单独厌氧发酵产氢的产能效率(14.43%)以及猪粪单独厌氧发酵产甲烷的产能效率(32.80%)。[结论]厌氧发酵联产氢气和甲烷能有效提升传统厌氧发酵产能效率。

关键词 厌氧发酵产氢;厌氧发酵产甲烷;联合发酵;产能效率
中图分类号 S211 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)31-0003-02

Energy Production Efficiency of Hydrogen and Methane Production by Co-fermentation of Pig Dung
YANG Bin, WANG Qiang, WANG Chang-mei, YIN Fang*, ZHANG Wu-di* et al (Yunnan Normal University, Kunming, Yunnan 650500)

Abstract [Objective] The aim was to explore energy production efficiency of hydrogen and methane production by co-fermentation of pig dung to improve the energy production efficiency of anaerobic biological treatment. [Method] The method for co-fermentation for hydrogen and methane production was described following: first, the pH value of fermentation liquid should be adjust to 5.0 for hydrogen fermentation; secondly, after hydrogen fermentation, the pH value of fermentation liquid would be adjust to the neutral range (6.5-7.5) and add new inoculum to start methane fermentation. [Result] The energy conversion efficiency of pig dung via co-fermentation for hydrogen and methane production was 44.06%, which was 14.43% over the hydrogen fermentation of pig dung and 32.80% over the methane fermentation of pig dung. [Conclusion] The method for co-fermentation for hydrogen and methane production can significantly increase the energy production efficiency of anaerobic biological treatment.

Key words Anaerobic fermentation for hydrogen; Anaerobic fermentation for hydrogen methane; Co-fermentation; Energy productivity efficiency

能源转换效率是评价生物质转化为相关燃料的重要指标。厌氧发酵产甲烷的一个瓶颈问题就是能源转换效率低;王志红等^[1]对玉米秸、麦秸、稻草、猪粪、牛粪等常见沼气发酵原料的能源转换效率进行研究,发现玉米秸、麦秸、稻草、猪粪、牛粪的实际能源转换效率分别为32.78%、30.58%、32.02%、32.80%和25.80%,仅为理论能源转换效率的50%,这与原料的利用率低、能直接利用的基质范围很窄有关。厌氧发酵产氢气的生化代谢过程由于易发生丙酸及丁酸等挥发性有机酸的积累而导致原料发酵不彻底从而残留在发酵液中,原料利用率低进而导致产能效率低^[2-7]。为有效解决厌氧发酵产氢气和厌氧发酵产甲烷都存在的产能效率低这一瓶颈,笔者以猪粪为原料,将厌氧发酵产氢气和厌氧发酵产甲烷进行组合,研究了厌氧发酵先产氢气后产甲烷的能源转换效率。

1 材料与方法

1.1 材料

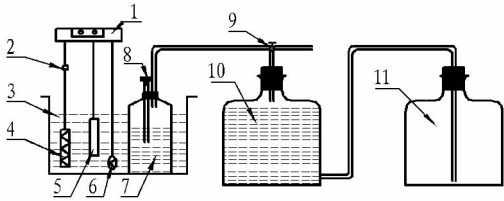
1.1.1 发酵原料及接种物。发酵原料为猪粪,来源于云南省昆明市西山区团结镇,经测定,猪粪的总固体含量(TS)为31.30%,挥发性固体含量(VS)为75.07%;接种物为经实验室长期沼气发酵驯化的活性污泥,经测定,其TS为11.63%,VS为33.04%,pH为7.0。

基金项目 云南省应用基础研究基金重点项目(2014FA030);国家自然科学基金项目(51366015);高等学校博士学科点专项(20135303110001);云南省科技创新提升计划项目(2013DH041);云南省博士研究生学术新人奖联合项目。

作者简介 杨斌(1986-),男,白族,云南洱源人,博士研究生,研究方向:沼气发酵及微生物分子生态学。*通讯作者,张无敌,研究员,博士生导师,从事生物质能的研究与开发利用工作;尹芳,副教授,硕士生导师,从事生物质能的研究与开发利用工作。

收稿日期 2016-09-07

1.1.2 试验装置。厌氧发酵产氢气的试验装置如图1所示^[8],厌氧发酵产甲烷的试验装置如图2所示^[8]。



注:1.温控仪;2.交流接触器;3.水槽;4.电热管;5.热电偶;6.循环水泵;7.发酵瓶;8.取样口;9.玻璃三通;10.通气瓶;11.计量瓶。
Note: 1. Temperature controller; 2. Ac contactor; 3. Sink; 4. Electric heat pipe; 5. Thermocouple; 6. Circulating water pump; 7. Fermentation bottle; 8. Sampling mouth; 9. Glass tee; 10. Gas-collecting bottle; 11. Measuring bottle.

图1 厌氧发酵产氢气试验装置

Fig.1 Experimental equipment of hydrogen fermentation

1.2 方法

1.2.1 发酵方法。采用全混合批量式沼气发酵。将发酵料液用HCl溶液调节pH 4.5~5.5进行产氢气发酵;产氢余液(小分子有机酸、醇类)用NaOH溶液调节pH 6.5~7.5进行产甲烷发酵。

1.2.2 测定项目与方法。采用PHS-3C精密级数字式酸度计测定pH;采用排水集气法测定产气量;采用奥氏气体分析仪测定气体成分;采用硫酸-蒽酮法测定蔗糖含量;采用沼气发酵常规分析法测定TS和VS。

1.2.3 数据处理。产能效率的计算公式^[8]:

$$E = (V_{H_2} \times Q_{H_2} + V_{CH_4} \times Q_{CH_4}) / (Q_{\text{猪粪}} \times m_{\text{猪粪干物质}}) \times 100\%$$

式中,E为产能效率,%;V_{H₂}为氢气体积,mL;V_{CH₄}为甲烷体积,mL;Q_{H₂}为氢气热值,12.86 J/mL^[9];Q_{CH₄}为甲烷热值,

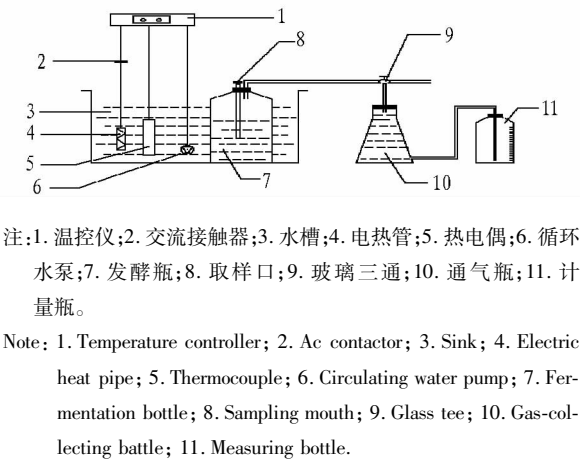
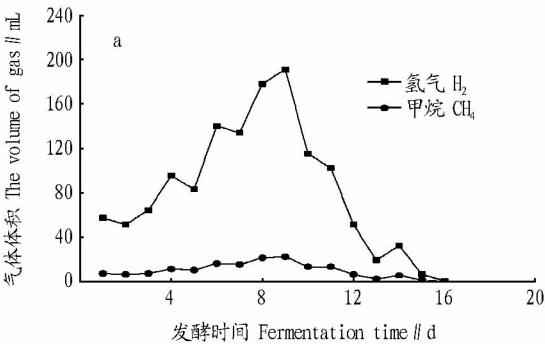


图2 厌氧发酵产甲烷试验装置

Fig.2 Experimental equipment of methane fermentation

35.822 J/mL^[2]; Q 为原料的燃烧热值,该研究采用猪粪,其燃烧热值为 16 594.60 J/g^[1]; m 表示原料干物质质量。



注:a. 产氢气发酵;b. 产甲烷发酵。

Note: a. Producing hydrogen fermentation; b. Methanogenic fermentation.

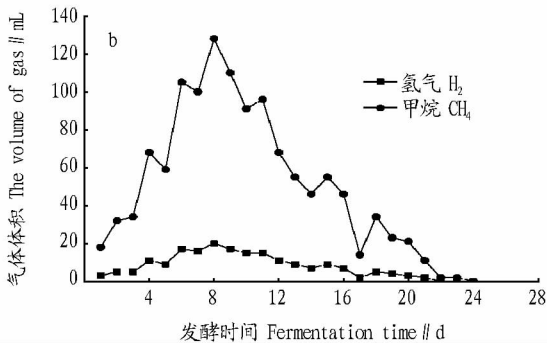


图3 猪粪产氢产甲烷联合发酵的产气曲线

Fig.3 Biogas production curves of co-fermentation for hydrogen and methane production

表1 猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的产气情况综合分析

Table 1 Gas production analysis of co-fermentation for hydrogen and methane production of pig dung

发酵阶段 Fermentation stage	产物 Product	累积产气量 The cumulative gas production mL	平均含量 Average content %
厌氧发酵产氢气 Anaerobic fermentation to produce hydrogen gas	总气体	2 850	100
	甲烷	155	5.44
	氢气	1 317	46.21
厌氧发酵产甲烷 Anaerobic fermentation to produce methane	总气体	2 350	100
	甲烷	1 219	51.88
	氢气	194	8.25
总体情况	总气体	5 200	100
Overall situation	甲烷	1 374	26.42
	氢气	1 511	29.06

2.2 综合产气情况分析 由表1可知,在厌氧发酵产氢气阶段,总产气体 2 850 mL,其中氢气占 46.21%,达 1 317 mL,甲烷占 5.44%,有 155 mL,表明猪粪的厌氧发酵产氢气过程能顺利进行;在厌氧发酵产甲烷阶段,总产气体 2 350 mL,其中有 51.88% 的甲烷,共 1 219 mL,有 8.25% 的氢气,共

2 结果与分析

2.1 产气规律分析 由图 3a 可知,猪粪厌氧发酵产氢历时 16 d,氢气日产量随发酵的进行呈现先缓慢增长,达到产氢高峰(第 9 天,191 mL)后,再逐渐下降;总产氢气 1 317 mL,日均 82 mL,表明猪粪中的不溶性大分子有机物在水解和发酵细菌的作用下,被水解和发酵产生大量的氢气、挥发性有机酸及醇类等物质;猪粪厌氧发酵产氢阶段产生的甲烷量较少,有 155 mL。由图 3b 可知,猪粪厌氧发酵产氢剩余料液的厌氧发酵产甲烷共进行了 24 d,日产甲烷曲线符合一般的厌氧发酵产甲烷规律,即启动初期产气量较少,随发酵的进行,产量不断增加,达到产气高峰后又缓慢下降直至产气结束,在第 8 天达到产甲烷高峰(128 mL),总产甲烷 1 219 mL,日均 50 mL,表明猪粪厌氧发酵产氢剩余料液中的有机物质在厌氧发酵产甲烷阶段被沼气发酵微生物有效利用并转化为甲烷;厌氧发酵产甲烷阶段的氢气产量较少,共 194 mL,日均仅 8 mL。

194 mL。从整个厌氧消化过程来看,总产气体 5 200 mL,其中有 1 374 mL 的甲烷,占 26.42%,有 1 511 mL 的氢气,占 29.06%,甲烷产量要低于氢气,这主要是因为厌氧发酵产氢阶段产生的大量二氧化碳没有进入到后续的厌氧发酵产甲烷阶段,使氢气还原二氧化碳形成甲烷这一途径被中断,碳源的流失导致甲烷产量的降低。

2.3 产能效率分析 根据产能效率的计算公式得出,猪粪单独厌氧发酵产氢气、猪粪单独厌氧发酵产甲烷和猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的产能效率分别为 14.43%、32.80%^[1]和 44.06%。

猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的产能效率是猪粪单独厌氧发酵产氢气的 3 倍,表明厌氧发酵联产氢气和甲烷能明显提升传统厌氧消化的产能效率;猪粪厌氧发酵产氢剩余料液的厌氧发酵产甲烷具有比猪粪厌氧发酵产氢气还高的产能效率,这是因为在厌氧发酵产甲烷阶段,比氢气热值还高的甲烷产量更大,从而导致厌氧发酵产甲烷阶段具有较高的产能效率。通过查阅文献,得知猪粪单独厌氧发酵产甲烷的能量转换效率为 32.80%,比其厌氧发酵联产氢气和甲烷的

致细菌浓度降低,透光度增强,根据透光度来推算溶菌酶的含量^[19]。该试验结果表明,各组3龄幼虫分泌物中溶菌酶的含量均高于2龄幼虫。据推测,可能是因为家蝇幼虫要经历1龄、2龄、3龄3个时期,一般情况下1龄和2龄均为家蝇幼虫的主要生长期,其体内主要以合成自身结构蛋白为主,分泌性蛋白的合成较少^[20]。3龄幼虫属于生长的过渡时期,其体内积累了大量的分泌蛋白,就会产生更多的分泌性溶菌酶。3龄幼虫的体液免疫和细胞免疫功能逐渐趋于完善,能更好地抵御外界侵害,为进入蛹期做好充分的准备。溶菌酶作为家蝇幼虫分泌的广谱的抗菌效应分子,其分泌量在3龄会有所提高。因此,3龄家蝇幼虫是最佳的溶菌酶获取时期。大肠杆菌诱导组中溶菌酶含量显著高于正常对照组,鸡粪处理组和猪粪处理组中溶菌酶含量亦高于正常对照组,因为鸡粪与猪粪中含有大量的细菌、真菌和放线菌等病原菌,可推测经外界病原菌等不利因素诱导后蝇蛆可分泌更多的溶菌酶,并且猪粪和鸡粪等天然培养基的诱导效果较单纯大肠杆菌菌液好。

溶菌酶作为一种碱性蛋白,不同的环境条件(如温度、pH、储存时间)均会对其活性产生影响^[20]。该研究结果表明,无论是否经大肠杆菌菌液诱导,家蝇溶菌酶含量的下降幅度随着储存温度的降低而均逐渐减缓,在-20℃储存温度下家蝇溶菌酶在70d内仍可保持较高的含量。这说明低温有利于家蝇溶菌酶的储存。在4℃条件下,诱导对照组溶菌酶含量高于正常对照组,亦可推测出大肠杆菌菌液的诱导可提高家蝇溶菌酶含量。该试验结果可进一步揭示家蝇溶菌酶活性变化的规律,为其进一步开发和利用提供试验支持。

参考文献

[1] 张振,王寿宇,刁云鹏,等.从中药五谷虫的应用看中药西用的策略[J].吉林医药学院学报,2010,31(2):90-91.
[2] 孙晓亚,刘虹霞,张国刚.蝇饲五谷虫及五谷虫的研究进展[J].沈阳药科大学学报,2011,28(7):581-584.
[3] GUO T K,ZHAO X,XIE X D,et al. The anti-proliferative effects of recombinant human lysozyme on human gastric cancer cells[J]. J Int Med Res,

2007,35(3):353-360.
[4] SHIMADA J,MOON S K,LEE H Y,et al. Lysozyme M deficiency leads to an increased susceptibility to *Streptococcus pneumoniae*-induced otitis media[J]. BMC Infect Dis,2008,8(1):134.
[5] MASSCHALCK B,MICHIELS C W. Antimicrobial properties of lysozyme in relation to foodborne vegetative bacteria[J]. Crit Rev Microbiol,2003,29(3):191-214.
[6] RAMANATHAN M,LUCKARIFT H R,SARSENOVA A,et al. Lysozyme-mediated formation of protein-silica nano-composites for biosensing applications[J]. Colloids Surf Biointerfaces,2009,73(1):58-64.
[7] AI H,WANG F,ZHANG N,et al. Antiviral,immunomodulatory, and free radical scavenging activities of a protein-enriched fraction from the larvae of the housefly, *Musca domestica* [J]. J Insect Sci,2013,13(112):1-6.
[8] 赵瑞君,刘成芳,董建臻,等.家蝇抗菌肽的诱导提取及筛选[J].热带医学杂志,2005,5(2):193-194.
[9] 国果,吴建伟,付萍,等.家蝇幼虫分泌物抗菌肽的生化特性初步研究[J].昆虫学报,2006,49(6):918-923.
[10] 国果,吴建伟,付萍,等.家蝇幼虫分泌物抗菌肽的分离及其部分特性[J].中国寄生虫学与寄生虫病杂志,2007,25(2):87-92.
[11] 国果,吴建伟,付萍,等.家蝇幼虫分泌型抗菌肽分子鉴定[J].中国公共卫生,2010,26(10):1288-1289.
[12] CALLEWAERT L,MICHIELS C W. Lysozymes in the animal kingdom [J]. Journal of bioscience,2010,35(1):127-160.
[13] 彭传林,魏川川,吴建伟,等.家蝇溶菌酶 MDLZM 基因克隆、表达和序列分析[J].中国公共卫生,2015,31(6):764-766.
[14] LEMOS F J A,RIBEIRO A F,FERRA W R. A bacteria-digesting midgut-lysozyme from *Musca domestica* (Diptera) Larvae. Purification, properties and secretory mechanism[J]. Insect Biochem Mol Biol,1993,23(4):533-541.
[15] ZHUA F X,YAO A Y L,WANG B S J,et al. Housefly maggot-treated composting as sustainable option for pig manure management[J]. Waste management. 2015,35:62-67.
[16] ZHAO J M,QU L H,NING X X,et al. Cloning and characterization of an invertebrate type lysozyme from *Venerupis philippinarum* [J]. Comparative biochemistry and physiology Part B:Biochemistry and molecular biology, 2010,156(1):56-60.
[17] 国果,吴建伟,付萍,等.家蝇幼虫分泌型抗菌肽对小鼠免疫功能影响[J].中国公共卫生,2012,28(5):570-573.
[18] BUONOCORE F,RANDELLI E,TRISOLINO P,et al. Molecular characterization, gene structure and antibacterial activity of a g-type lysozyme from the European sea bass (*Dicentrarchus labrax* L.) [J]. Mol Immunol, 2014,62(1):10-18.
[19] LIANG Y,WANG J X,ZHAO X F,et al. Molecular cloning and characterization of cecropin from the housefly (*Musca domestica*), and its expression in *Escherichia coli* [J]. Dev Comp Immunol,2006,30(3):249-257.
[20] 邢思华,华雪铭,朱站英,等.鱼用溶菌酶制品的稳定性研究[J].饲料工业,2014,35(22):20-23.

(上接第4页)

要低,这主要是因为猪粪厌氧发酵产甲烷生化代谢过程中产生的氢气并未作为能源气体加以利用,而是直接被氢营养型产甲烷菌转化为甲烷,4 mol 氢气才生成1 mol 甲烷^[9],损失了能量。

3 结论

猪粪厌氧发酵联产氢气和甲烷的产能效率为44.06%,明显高于猪粪单独厌氧发酵产氢气的产能效率(14.43%)以及猪粪单独厌氧发酵产甲烷的产能效率(32.80%),说明试验构建的厌氧发酵联产氢气和甲烷可有效提高传统厌氧发酵的产能效率。

参考文献

[1] 王志红,刘守华.沼气发酵能量转换效率的研究[J].辽宁师专学报(自然科学版),2002,4(3):84-87.

[2] 张无敌,宋洪川,尹芳,等.沼气发酵与综合利用[M].昆明:云南科学技术出版社,2004.
[3] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等.废水厌氧生物处理理论与技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2003.
[4] LENS P, WESTERMANN P, HABERBAUER M, et al. Biofuels for fuel cells: Biomass fermentation towards usage in fuel [M]. London: IWA Publishing, 2006.
[5] CHENG J, XIE B F, ZHOU J H, et al. Cogeneration of H₂ and CH₄ from water hyacinth by two-step anaerobic fermentation [J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(7): 3029-3035.
[6] SONG W L, CHENG J, ZHOU J H, et al. Cogeneration of hydrogen and methane from protein-mixed food waste by two-phase anaerobic process [J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(7): 3141-3146.
[7] XIE B F, CHENG J, ZHOU J H, et al. Production of hydrogen and methane from potatoes by two-phase anaerobic fermentation [J]. Bioresource technology, 2008, 99(13): 5942-5946.
[8] 杨斌,尹芳,柳静,等.牛粪产氢产甲烷联合发酵产能效率的实验研究[J].中国沼气,2014,32(1):53-56.
[9] 袁振宏,吴创之,马隆龙,等.生物质能利用原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2003.