

Doi:10.12051/j.issn.1674-4942.2022.01.009

4种蔬菜废叶批量发酵产沼气的研究

魏丹丹¹, 王昌梅^{1,2}, 刘健峰^{1,2,3}, 赵兴玲^{1,2}, 吴凯^{1,2}, 梁承月¹, 杨斌¹,
张无敌^{1,2,3*}, 尹芳^{1,2,3}

(1. 云南师范大学 能源与环境科学学院, 云南 昆明 650500;

2. 吉林东晟生物质能工程研究院, 吉林 通化 134118;

3. 玉溪市江川宝誉环保有限公司, 云南 江川 652600)

摘要:以叶菜类大白菜、甘蓝菜、生菜和油麦菜废弃物为发酵原料,在 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 的条件下,通过测定厌氧消化过程中的产气量、甲烷含量、总固体含量、挥发性固体含量各项指标,对4种单一蔬菜废弃物及4种不同配比的蔬菜废弃物的沼气发酵产气特性和规律进行研究。结果表明:经过30 d的发酵周期,单一蔬菜废弃物和混合蔬菜均是较优的发酵原料,其中产气潜力最优的是混合蔬菜组中的大白菜和甘蓝菜质量比为1:1的实验组5,其原料产气率、TS产气率和VS产气率分别为50、761和1 035 mL/g;以单一蔬菜废弃物大白菜为原料的实验组1产甲烷潜力最低,平均甲烷含量及累积产甲烷量分别只有44.54%和616 mL。该实验结果对蔬菜废弃物的工程应用和缓解今后的能源紧缺具有重要意义。

关键词:单一蔬菜废弃物;混合蔬菜废弃物;沼气发酵;产气特性

中图分类号:S216.4

文献标志码:A

文章编号:1674-4942(2022)01-0057-06

Study on Biogas Production by Batch Fermentation of Four Kinds of Vegetable Waste Leaves

WEI Dandan¹, WANG Changmei^{1,2}, LIU Jianfeng^{1,2,3}, ZHAO Xingling^{1,2}, WU Kai^{1,2},
LIANG Chengyue¹, YANG Bin¹, ZHANG Wudi^{1,2,3*}, YIN Fang^{1,2,3}

(1. College of Energy and Environment Science, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China;

2. Yuxi Jiangchuan Baoyu environmental protection Co., Ltd., Jiangchuan 652600, China;

3. Yuxi Jiangchuan Baoyu environmental protection Co., Ltd., Jiangchuan 652600, China)

Abstract:The waste of leafy Chinese cabbage, cabbage, lettuce and long leaf lettuce were used as fermentation raw materials. Under the condition of $35 \pm 1^\circ\text{C}$, the gas production, methane content, total solid content and volatile solid content during anaerobic digestion were measured. The characteristics and laws of biogas fermentation of four single vegetable wastes and four different ratios of vegetable wastes were studied. The results showed that after a 30-day fermentation cycle, both single vegetable waste and mixed vegetables were better raw materials for fermentation, with the greatest methane production potential in experimental group 5 with a 1:1 mass ratio of Chinese cabbage to cabbage in the mixed vegetable group, with raw material, TS and VS gas production rates of 50, 761 and 1 035 mL/g respectively. The experimental group 1 with a single vegetable waste as Chinese cabbage had the lowest methane production potential, with an average methane content

收稿日期:2021-08-04

基金项目:云南省万人计划资助项目(20191096);吉林省科技发展计划资助项目(20200402099NC, 20200403010SF);沼气工程与资源化利用劳模创新工作室基金资助项目;云南省国际科技合作专项资助项目(202003AF140001);云南省昆明市国际科技合作基地资助项目;云南省农村能源工程重点实验室基金资助项目

第一作者:魏丹丹(1995—),河南驻马店人,硕士研究生,研究方向为生物质能。E-mail:3243230769@qq.com

*通信作者:张无敌(1965—),云南石屏人,研究员,研究方向为生物质能与环境工程。E-mail:wotichang@163.com

and cumulative methane production of only 44.54% and 616 mL. The results of this experiment have important implications for the engineering application of vegetable waste and the alleviation of future energy scarcity.

Keywords: single vegetable waste; mixed vegetable waste; biogas fermentation; gas production characteristics

随着全国种植业结构的调整和城镇居民生活水平的提高,中国已经成为世界上蔬菜产量最大的国家,每年产生的蔬菜废弃物超过2亿吨^[1],不仅造成严重的环境污染,还浪费了大量的生物质资源。为了环境保护和资源合理利用,针对蔬菜废弃物的特殊性质,采用更低成本的方法来解决蔬菜废弃物存在的问题,无论对减少环境的污染还是对新能源的开发和利用都具有重要意义。

蔬菜废弃物作为一种营养丰富的有机固体废弃物,成分包含糖类、纤维素、半纤维及木质素等,且挥发性固体含量占总固体的80%以上,高含水率使其适合采用生物处理工艺^[2]。同时,蔬菜废弃物的化学需氧量与氮素之比为100:4,产甲烷微生物所需范围为100:4或者128:4^[3],因此对蔬菜废弃物进行沼气发酵的厌氧生物处理可以生产沼气,可替代化学能源,减少环境污染。厌氧消化结束后产生的沼渣可以再次利用于蔬菜种植,用来提升蔬菜的品质^[4],产生的沼液可以作为灌溉用水,增强土壤肥力^[5]。因此,利用厌氧消化处理蔬菜废弃物不仅改善了环境,而且提供了新的生物质能源^[6]。目前,国内外众多利用沼气发酵工艺处理蔬菜废弃物的实验中,大部分是对影响厌氧消化过程的工艺因素进行探索。尹燕等研究了花椰菜厌氧消化过程中利用不同沼液进行预处理对其的影响^[7]。刘荣厚等研究温度对甘蓝叶废弃物沼气发酵过程的影响^[8]。张艳等对娃娃菜的厌氧发酵性能进行了研究^[9]。但是对于不同种类蔬菜废弃物厌氧消化的研究较少,不同种类蔬菜废弃物产气能力的大小可以通过产气潜能实验得出。因此本实验选取4种常见的叶菜类蔬菜废弃物,对其进行产气特性和规律的研究,并进一步对4种蔬菜废弃物产气参数及有机物降解参数进行分析,以期对蔬菜废弃物沼气发酵的工程实践和市场化应用提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料及预处理

发酵原料取自于昆明市某菜市场收集的蔬菜废弃叶:大白菜、甘蓝菜、生菜、油麦菜。将从菜市场取回的蔬菜废弃物进行分拣,然后用菜刀切成约1~2 cm的碎粒,再将切碎的蔬菜废弃物分别用榨汁机打成浆状(大白菜和甘蓝菜质量比1:1混合为A;大白菜、甘蓝菜和生菜质量比1:1:1混合为B;大白菜、甘蓝菜、生菜和油麦菜1:1:1:1混合为C)备用。接种物为云南省农村能源工程重点实验室以蔬菜废弃物为原料的CSTR厌氧消化反应器稳定运行2年以上驯化的不产气活性污泥。实验材料的各项基本参数如表1所示。

表1 原料及接种物的理化性质

Table1 Physical and chemical properties of raw materials and inoculants

项目	大白菜	甘蓝菜	生菜	油麦菜	A	B	C	接种物
TS/%	3.32	5.66	4.00	4.30	4.56	5.04	4.93	14.35
VS/%	81.45	88.23	77.04	80.20	76.89	73.55	72.69	52.30

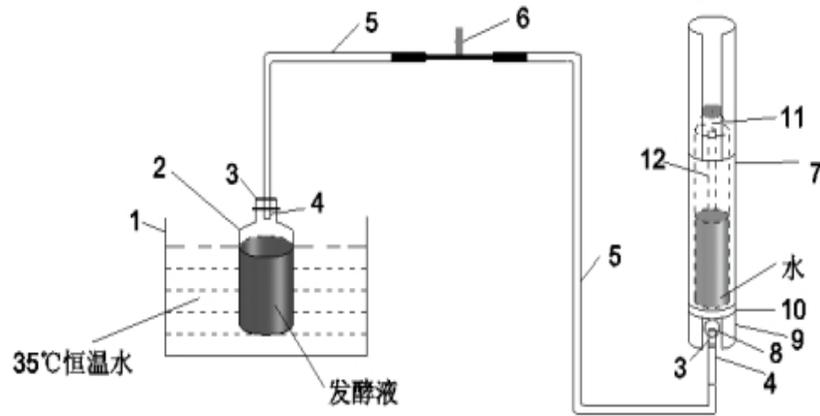
注:TS表示总固体含量(Total Solid),VS表示挥发性固体含量(Volatile Solid)。

1.2 仪器设备

实验仪器为本实验室自行设计的厌氧发酵装置,主要由恒温装置、发酵瓶、集气瓶和计量瓶等部分组成(见图1)。

1.3 实验方案

本实验分为实验组和对照组,每组设置3个平行,发酵温度控制在为 35 ± 1 °C。实验组共分为7组,每组分别加入发酵原料60 g,接种物120 mL,沼液220 mL。其中实验1组为大白菜组,实验2组为甘蓝菜组,实验3组为生菜组,实验4组为油麦菜组,实验5组为大白菜和甘蓝菜质量比为1:1混合组,实验6组为大白菜、甘蓝菜和生菜质量比为1:1:1混合组,实验7组是大白菜、甘蓝菜、生菜和油麦菜质量比为1:1:1:1混合组。对



1.电热恒温水浴锅;2.广口发酵瓶;3.橡胶塞;4.玻璃管;5.导气管;6.取气口;
7.气柜;8.U形头;9.底座;10.底盖;11.集气瓶;12.通气管

图1 批量式厌氧消化装置

Figure 1 Batch anaerobic digestion unit

照组和实验组进行批量式沼气发酵,直到实验结束。发酵料液的配比如表2所示。

表2 发酵料液的配比

Table 2 Proportion of fermentation broth

组别	原料量/g				接种物量/mL	沼液量/mL	总发酵体积/mL
	大白菜	甘蓝菜	生菜	油麦菜			
实验组1	60	0	0	0	120	220	400
实验组2	0	60	0	0	120	220	400
实验组3	0	0	60	0	120	220	400
实验组4	0	0	0	60	120	220	400
实验组5	30	30	0	0	120	220	400
实验组6	20	20	20	0	120	220	400
实验组7	15	15	15	15	120	220	400
对照组	-	-	-	-	120	280	400

1.4 分析方法

(1)总固体含量和挥发性固体含量:采用标准灼烧法测定^[10]。

(2)以3个平行实验组的平均产气量作为日产气量,使用气相色谱仪(GC9700II)对甲烷含量进行测定。

(3)发酵物料的酸碱度(pH):用pH5.5-9.0精密试纸测定。

(4)产气潜力:实验结束后,综合利用实验数据进行产气潜力分析,包括原料产气率、TS产气率和VS产气率。计算公式为:

$$\text{原料产气率} = \frac{\text{总产气量}}{\text{原料质量}}, \quad (1)$$

$$\text{TS产气率} = \frac{\text{总累积产气量} - \text{对照组累积产气量}}{W \times \text{TS}}, \quad (2)$$

$$\text{VS产气率} = \frac{\text{TS产气率}}{\text{VS}}, \quad (3)$$

式中,总产气量,单位为mL;原料质量,单位为g;W为原料质量,单位为g;TS为总固体含量,单位为%;VS为挥发性固体含量,单位为%^[10]。

2 结果与分析

2.1 发酵料液前后相关指标测定

各实验组进行批量式沼气发酵前后 *TS* 含量、*VS* 含量和 *pH* 值的变化情况见表 3。由表 3 可以看出,发酵前实验组 1 至实验组 7 的 *TS* 和 *VS* 含量分别为 4.71% ~ 6.23% 和 56.03% ~ 66.64%, 发酵后 *TS* 和 *VS* 含量分别为 3.83% ~ 4.74% 和 52.05% ~ 55.14%。各实验组发酵前的 *TS* 和 *VS* 含量都比较高,但是随着发酵过程中有机质发生了液化和水解酸化,导致发酵液的 *TS* 和 *VS* 含量下降,发酵后各实验组的 *TS* 和 *VS* 含量分别下降 0.88% ~ 1.49% 和 3.98% ~ 11.5%,说明实验发酵情况良好。各实验组的 *pH* 初始值范围为 6.6 ~ 7.2,在经过批量式厌氧消化、微生物降解过程后,各实验组发酵后的 *pH* 值为 7.3 ~ 8.0,相比发酵前 *pH* 值有所上升。这是因为正常沼气发酵时,*pH* 值是影响厌氧消化的一个重要因素^[11],大多数厌氧菌在 5.5 ~ 8.5 的 *pH* 范围内虽然能够发挥作用,但是最理想的 *pH* 范围是 6.8 ~ 7.6。说明整个实验过程处于正常厌氧消化。

表 3 发酵料液前后的 *pH*、*TS* 和 *VS*
Table 3 *pH*, *TS* and *VS* before and after fermentation stock solution

组别	发酵前			发酵后		
	<i>TS</i> /%	<i>VS</i> /%	<i>pH</i>	<i>TS</i> /%	<i>VS</i> /%	<i>pH</i>
实验组 1	4.71	58.87	7.2	3.86	55.14	8.0
实验组 2	4.83	58.63	6.8	4.48	54.90	7.9
实验组 3	4.79	66.44	6.6	4.47	54.58	7.3
实验组 4	4.90	61.34	7.1	3.83	54.79	7.6
实验组 5	5.55	58.86	6.7	4.46	52.05	7.5
实验组 6	6.23	56.03	6.9	4.51	54.09	7.8
实验组 7	5.05	58.22	6.9	4.74	55.02	7.9

2.2 发酵过程中日产气量和日产甲烷量

本次实验共进行了 30 d,7 组实验组在厌氧消化过程中的日产气量和日产甲烷含量变化(日产气量为日产沼气量;日产甲烷含量为日产沼气的甲烷含量百分比)如图 2 所示。由图 2 中可以看出,除实验组 1 外其他各实验组前 3 d 产气量较高,且在第 1 d 出现第 1 个产气高峰,此时所有实验组的甲烷含量占比均较低,但是日产沼气中的 CO_2 含量相比其他含量较高,可能是因为在厌氧消化初期,甲烷菌的生长速度要慢于产氢产乙酸菌,导致产甲烷菌的消耗速率低于产氢产乙酸菌产生 CO_2 的速率。在第 7 d 各实验组均出现第 2 个产气高峰,日产沼气量分别为 131、250、185、181、168、166 和 191 mL,此时甲烷含量占比达到 40% 左右。第 11 ~ 18 d,各实验组日产气量在上下波动中缓慢下降,此时除实验组 1 外,其他实验组甲烷含量占比均达到 60% 左右,实验组 5 达到了 65.20%,之后实验组 2 至 7 均在 60% 上下,但实验组 1 在第 10 d 时甲烷含量下降到 47.19%,而后甲烷含量相比其他 6 组较低,出现上述现象的原因是大白菜废弃物在打成浆状的过程中存在没有打碎的废叶,导致发酵过程中发酵液的混合不均匀^[12]。这一现象与研究的大白菜产甲烷含量变化规律相吻合^[13]。实验组 2 和实验组 5 在第 19 d 达到最后一个产气高峰,分别为 109 和 122 mL,随后各实验组日产沼气量在上下波动中缓慢下降,直到实验结束。

2.3 发酵过程中累积产气量和累积产甲烷含量的变化

蔬菜废弃物沼气发酵过程中累积产气量和累积产甲烷含量的变化情况如图 3 所示。从图 3 中可以看出:各实验组的累积产气量和累积产甲烷含量均呈现出相同的变化趋势。沼气发酵前期,累积产气量和累积产甲烷含量增长快速,这是因为早期蔬菜废叶中的有机质和水分含量较高,有充足的营养物质可用于厌氧菌的生物降解。在第 10 ~ 20 d,实验处于厌氧消化中期,累积产气量和累积产甲烷含量上下变化幅度较大,可能是厌氧消化过程中挥发性有机酸的积累抑制了甲烷菌的活性导致产气量下降,随着反应的进行,产酸过程减弱,挥发性有机酸逐渐被甲烷菌利用,产气量回升,从而出现了产气量上下波动的现象^[14]。整个发酵阶段处于正常厌氧消化,实验组 1 至 7 的累积产气量分别为 1 634、3 215、2 363、2 486、2 981、2 300 和 2 603

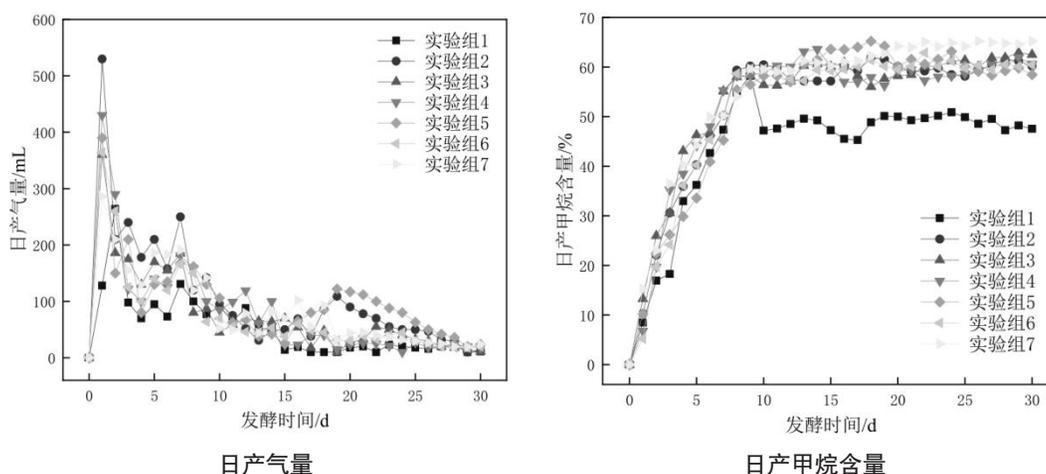


图2 日产气量和日产甲烷含量曲线图

Figure 2 Curves of daily gas production and daily methane content

mL,平均甲烷含量分别为44.54%、53.48%、53.43%、53.72%和56.39%。

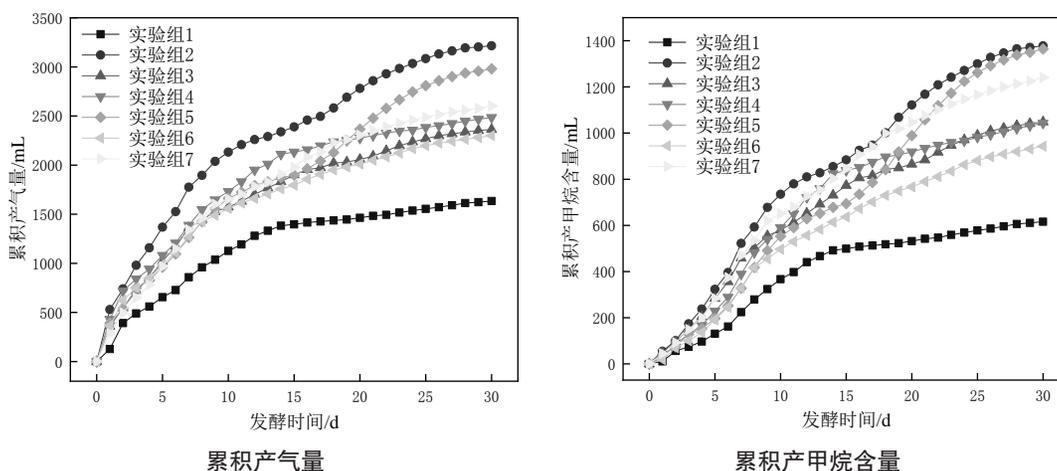


图3 累积产气量和累积产甲烷含量曲线图

Figure 3 Cumulative gas production and accumulated methane content graphs

2.4 产气潜力分析

在 35 ± 1 °C进行批量式厌氧消化,7个实验组的产沼气潜力如表4所示。通过表中数据可知,在质量相同、各反应条件一致的情况下,不同种类蔬菜废弃物表现出的产气潜力存在差异。混合蔬菜组中产气潜力最优的是大白菜、甘蓝菜质量比为1:1的实验组5,其原料产气率、TS产气率和VS产气率分别为50、761、1 035 mL/g,与吉喜燕和刘芳研究的废弃大白菜和甘蓝菜分别进行厌氧消化的TS产气率(291 mL/g和93.2 mL/g)相比较,因此二者混合发酵的效果要高于单一发酵^[14-15]。单一蔬菜组中产气潜力最优的是甘蓝菜组的实验组2,其原料产气率、TS产气率和VS产气率分别为54、947、1 073 mL/g。单一生菜组实验组3和大白菜、甘蓝菜、生菜质量比为1:1:1的混合蔬菜实验组6产气潜力和产甲烷潜力接近,即实验效果相似。实验组4和实验组7的产气潜力上下相差不大,但是产甲烷潜力相差3%左右。除实验组1外其他实验组的平均甲烷含量均在53%以上,但是实验组1的产气潜力和产甲烷潜力最低,平均甲烷含量只有44.54%,出现这种现象的原因可能是不同蔬菜组成成分及其含量的不同导致甲烷含量不同。

表4 厌氧消化的产气指标
Table 4 Gas production index of anaerobic digestion

项目	实验组1	实验组2	实验组3	实验组4	实验组5	实验组6	实验组7
原料产气率/(mL/g)	27	54	39	41	50	38	43
TS产气率/(mL/g)	820	947	985	964	1 090	761	871
VS产气率/(mL/g)	1 007	1 073	1 279	1 202	1 418	1 035	1 009
累积产气量/mL	1 634	3 215	2 363	2 486	2 981	2 300	2 603
累积产甲烷量/mL	616	1 378	1 048	1 043	1 364	943	1 241
平均甲烷含量/%	44.54	53.48	54.33	53.72	53.28	53.27	56.39

3 结论

(1)发酵前期,产气迅速,且产气主要集中在前9 d,日产沼气中的甲烷含量基本在第7 d达到50%左右。发酵后期,各实验组的累积产甲烷量逐渐减小,符合发酵规律,实验设计合理。

(2)在 35 ± 1 °C及厌氧条件下,采用批量式发酵工艺,实验组1~7的TS产气率分别为820、947、985、964、1 090、761和871 mL/g,相比一些厌氧消化底物,本实验的设计可以更好地实现发酵产沼气。

(3)采用单一蔬菜和混合蔬菜废叶进行30 d批量式厌氧消化实验,单一蔬菜的实验组1~4在发酵的30 d中水力滞留时间可设为13~18 d,平均甲烷含量最高为54.33%;混合蔬菜的实验组5~7的水力滞留时间可设为16~21 d,平均甲烷含量最高为56.39%。混合蔬菜组的水力滞留时间要长于单一蔬菜组3 d,但是单一蔬菜组的平均甲烷含量要小于混合蔬菜组2.06%。

参考文献:

- [1] 贺密密. 利用IC厌氧反应器处理青菜汁产甲烷的研究[D]. 昆明: 云南师范大学, 2020.
- [2] 王远远. 蔬菜废弃物沼气发酵工艺条件及沼气发酵残余物综合利用技术的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
- [3] 周富春. 完全混合式有机固体废物厌氧消化过程研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [4] 毕婷婷, 胡涵, 尹芳, 等. 沼肥对蔬菜生产和品质影响的研究发展[J]. 山西农业科学, 2018, 46(6): 1053-1056.
- [5] 刘国伟. 长期施用生物有机肥对土壤理化性质影响的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2004.
- [6] LEBUHN M, MUNK B, EFFENBERGER M. Agricultural biogas production in Germany: from practice to microbiology basics[J]. Energy, Sustainability and Society, 2014, 4: 10.
- [7] 尹燕, 王兴田, 杨道兰, 等. 牛粪与花椰菜废弃物混合比例对厌氧发酵产沼气的影响[J]. 中国农机化学报, 2017, 38(1): 116-119, 123.
- [8] 刘荣厚, 王远远, 孙辰. 温度对蔬菜废弃物沼气发酵产气特性的影响[J]. 农业机械学报, 2009, 40(9): 116-121.
- [9] 张艳, 汪建旭, 冯炜弘, 等. 娃娃菜废弃物厌氧发酵制取沼气的小试和中试[J]. 中国沼气, 2015, 33(5): 54-59.
- [10] 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.
- [11] FANG C. Biogas production from food-processing industrial wastes by anaerobic digestion[D]. Lyngby: Technical University of Denmark, 2010.
- [12] 秦佳佳, 李轶冰, 杨改河, 等. 人粪与不同原料配比对厌氧发酵产气影响[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29(3): 571-577.
- [13] 宋亚楠, 宋梓梅, 裴梦富, 等. 蔬菜类废弃物甲烷发酵的产气潜能及过程特征[J]. 环境工程学报, 2018, 12(2): 645-653.
- [14] 刘芳, 邱凌, 李自林, 等. 蔬菜废弃物厌氧发酵产气特性[J]. 西北农业学报, 2013, 22(10): 162-170.
- [15] 吉喜燕, 肖志海, 林卫东, 等. 废弃大白菜厌氧消化产甲烷的实验研究[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2015, 35(3): 10-13.