

引用格式:朱哲,石耀威,宋超,等. 预处理茄子秸秆与粪便共消化产甲烷性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2020, 47(4):16–21.

ZHU Zhe, SHI YaoWei, SONG Chao, et al. Anaerobic co-digestion of pretreated eggplant stalks and manure[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(4):16–21.

预处理茄子秸秆与粪便共消化产甲烷性能

朱 哲 石耀威 宋 超 戴壮强 蔡凡凡 陈 畅* 刘广青*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要:研究了猪粪(PM)和鸡粪(CM)分别与碱性过氧化氢预处理茄子秸秆(PES)在不同比例下共消化产甲烷性能,结果表明:共消化可以缩短反应迟滞期和甲烷日产高峰到达时间,提高累积甲烷产量;当 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为 1:1、1:2 和 1:4 时,累积甲烷产量(基于挥发性固体含量,VS)分别为 283.4、338.8 mg/L 和 359.2 mL/g,较 PES 单独消化提升了 24.7%、49.1% 和 58.0%,较茄子秸秆(ES)单独消化提升了 187.7%、243.9% 和 264.6%;在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为 2:1 ~ 1:4 时,累积甲烷产量较 PES 单独消化提升 3.1% ~ 26.5%,较 ES 单独消化提升了 137.9% ~ 192.0%。

关键词:茄子秸秆;碱性过氧化氢预处理;共消化;产甲烷性能

中图分类号: X797 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2020.04.003

引 言

我国是世界上最大的蔬菜生产与消费国,每年大量蔬菜废弃物没有得到有效处理而被直接丢弃,不但造成资源浪费,而且引发环境污染问题^[1]。茄子作为在我国被广泛食用的蔬菜,年产量高达 3 200 万吨,其秸秆产量约 960 万吨^[2–3]。茄子秸秆含有丰富的可降解有机物,是有潜力的厌氧消化原料。利用厌氧消化技术对其进行资源化利用,不仅能有效处理废弃的茄子秸秆,减少环境污染问题,还能“变废为宝”生产清洁能源甲烷^[4]。李丽霞等^[5]测得茄子秸秆中纤维素、半纤维素和木质素含量分别为 34.3%、11.0% 和 10.7%,该组成成分特点导致茄子秸秆直接厌氧消化存在消化周期长、产气率低等问题。为改善木质纤维原料的产气能力,常采用物理、化学和生物预处理等预处理方法^[6–7]。Hamraoui 等^[8]将水热预处理的辣椒和茄子秸秆(质

量比为 1:1)共消化,得到甲烷产量为 84.5 ± 7.6 mL/g(本文除特殊说明外,甲烷产量单位均基于挥发性固体含量即 VS)。然而以上研究中获得的甲烷产量较低,没有完全发挥茄子秸秆的产甲烷潜力,需探索更高效的预处理方法。目前与茄子秸秆预处理有关的文献很少,相关研究并不充分。最近,兼具碱性和氧化性的碱性过氧化氢预处理技术被证明可以提高甲烷产率,Zhang 等^[9]用碱性过氧化氢预处理烟草秸秆,累积甲烷产量(CMY)提高了 105.6%。此外,成喜雨等^[10]和 Cuertos 等^[11]的研究发现,粪便中存在种类丰富的微生物,将高纤维的生物质原料与粪便共消化,不仅可以增加系统内微生物群落的多样性和系统稳定性,而且能改善碳氮配比,提高厌氧消化效率。茄子秸秆作为典型的高木质纤维素原料,与粪便共消化的效果值得研究。

本文以 1.5% 碱性过氧化氢预处理茄子秸秆为原料,分别研究其与不同比例的猪粪和鸡粪共消化的产甲烷性能,为茄子秸秆和粪便通过厌氧消化技术实现资源化利用提供相关的理论依据和实验基础。

1 实验部分

1.1 实验原料

氢氧化钾、过氧化氢,分析纯,福晨化学试剂有

收稿日期:2020-02-01

基金项目:国家重点研发计划(2017YFD0800801)

第一作者:女,1995 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: chenchang@mail.buct.edu.cn;

E-mail: gqliu@mail.buct.edu.cn

限公司;茄子秸秆(ES),安徽省某农场;猪粪(PM)和厌氧污泥,北京市东华山沼气站;鸡粪(CM),北京德青源生态园。

1.2 实验方法

1.2.1 预处理实验

预处理实验在 1 L 的塑料盒中进行,将粉碎过筛(0.85~2.00 mm)后的茄子秸秆浸泡在质量分数 1.5%的 H₂O₂ 溶液中,控制整体含水率为 90%,在室温下密封放置 24 h,并每隔 6 h 搅拌一次。含水率 Φ 计算如式(1)所示^[12]。

$$\Phi = \left(1 - \frac{m_d}{m_w + m_{H_2O}}\right) \times 100\% \tag{1}$$

式中, m_d 为茄子秸秆干重,kg; m_w 为茄子秸秆总重,kg; m_{H_2O} 为加水质量,kg。

1.2.2 共消化实验

在原料与接种物质量之比(F/I)为 3、有机负荷(OL)为 35 g/L(基于 VS)的条件下,将预处理茄子秸秆(PES)分别与 PM 和 CM 在质量比为 1:0.4:1、2:1、1:1、1:2、1:4、0:1 时进行厌氧消化。消化温度为 37℃,初始 pH 调节为 7.0。反应器为 500 mL 血清瓶,工作体积为 250 mL。为消除接种污泥产甲烷的影响,本文实验同时设置了只加污泥和水的对照组,其余条件完全相同。消化时间为 40 d。

1.3 分析方法

总固体(total solids, TS)含量和挥发性固体(volatile solids, VS)含量通过美国公共卫生协会(APHA)标准方法测定^[13];原料中 C、H、N 和 S 元素的含量由元素分析仪(Vario EL cube,德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司)测得(基于

TS);进料时的 pH 值用 LE438-200 pH 测试计(美国 Mettler Toledo 公司)测定;每天放气前后压力值用 3151WAL-BMP-Test 压力计(德国 WAL Mess- und Regelsysteme GmbH 公司)测定,并计算沼气产量^[14];沼气中甲烷含量用装有热导检测器的 Agilent 7890B 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)测定^[15]。

1.4 动力学模型

采用一阶动力学模型(式(2))、修正的 Gompertz 模型(式(3))以及 Cone 模型(式(4))对厌氧消化产甲烷过程进行动力学分析^[16]。

$$B = B_0 [1 - \exp(-kt)] \tag{2}$$

$$B = B_0 \exp \left\{ - \exp \left[\frac{\mu_M e}{B_0} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \tag{3}$$

$$B = \frac{B_0}{1 + (kt)^{-n}} \tag{4}$$

式中, B 为拟合的累积甲烷产量,mL/g; B_0 为拟合的最大甲烷产量,mL/g; k 为一阶动力学常数,d⁻¹; t 为厌氧消化时间,d; μ_M 为最大产甲烷速率,mL/(g·d); λ 为迟滞期,d; n 为无量纲常数。

2 结果与讨论

2.1 原料和污泥性质

实验原料和接种物性质见表 1。ES、PES、PM 和 CM 中 C 元素和 N 元素质量分数的比值(C/N 比)分别为 31.9、79.8、11.9 和 9.0,茄子秸秆和粪便共消化可以降低预处理中茄子秸秆较高的 C/N 比,使其在厌氧消化最适 C/N 比(20~30)范围内^[17]。

表 1 底物与接种物性质
Table 1 Properties of substrates and inoculum

参数	数值				
	ES	PES	接种物	PM	CM
TS 含量 ^{a)} /%	19.3±0.3	21.1±0.1	12.3±0.1	28.3±0.2	24.7±0.1
VS 含量 ^{a)} /%	18.4±0.3	19.2±0.1	6.7±0.02	20.4±0.1	16.4±0.1
$w_C^{b)}/\%$	40.5±0.4	43.1±1.0	27.3±0.3	37.1±0.6	38.4±0.3
$w_H^{b)}/\%$	5.8±0.1	5.8±0.3	3.8±0.1	5.1±0.2	5.4±0.1
$w_N^{b)}/\%$	1.3±0.1	0.5±0.1	3.2±0.1	3.1±0.1	4.3±0.2
$w_S^{b)}/\%$	0.1±0.0	0.5±0.40	0.8±0.1	2.3±1.4	0.8±0.1
C/N 比	31.9±0.3	79.8±18.9	8.5±0.1	11.9±0.4	9.0±0.3

a—与样品的总重相比;b—与样品的干重相比。

2.2 共消化产气甲烷含量

图1、图2是PES分别与PM、CM共消化所产沼气的甲烷含量(体积分数)。总体来说,所有实验组甲烷含量在前5d均迅速升高,而后趋于稳定。图1中,PES单独消化的甲烷含量从第21天起稳定在55.9%,添加PM后甲烷含量达到稳定的时间延长了4~16d,除 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为2:1时在第25天稳定,其余均在最后5d才稳定。各组最高甲烷含量为64.8%~72.4%,最终稳定在53.0%~60.6%,说明厌氧消化过程中产甲烷菌活性和系统稳定性良好。

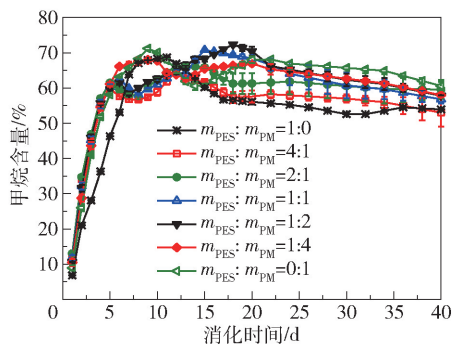


图1 PES与PM共消化所产沼气甲烷含量

Fig.1 Methane content during co-digestion of PES and PM

图2中,在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为4:1和2:1时,甲烷含量达稳定所需时间较PES单独消化分别缩短1d和3d。随CM比例升高,各组稳定后的甲烷含量呈上升趋势,从PES单独消化的53.9%增加到CM单独消化的65.6%,说明适量添加CM能快速稳定并提高甲烷含量。

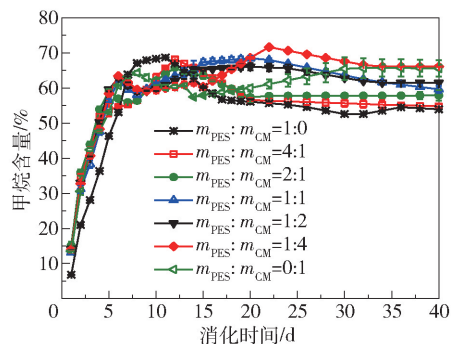


图2 PES与CM共消化所产沼气甲烷含量

Fig.2 Methane content during co-digestion of PES and CM

2.3 共消化甲烷日产量

图3、图4是PES分别与PM、CM共消化甲烷日

产量。在图3中,各实验组均有明显的两个甲烷日产高峰,这可能是反应器中两种主要的消化原料蛋白质和纤维素分解不同步,微生物先分解完蛋白质等有机物,而后分解纤维素类物质。ES单独消化的两个甲烷日产高峰分别在第3天和第9天;PES单独消化的两个甲烷日产高峰分别在第7天和第16天;PM单独消化的两个甲烷日产高峰在第9天和第19天。随PM比例减小,甲烷日产高峰提前,在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为4:1时,两个甲烷日产高峰(19.9 mL/g和11.6 mL/g)均比PES单独消化提前3d出现。且随着PM比例升高,第一个甲烷日产量峰值从PES单独消化的16.6 mL/g增加到PM单独消化的29.7 mL/g,其次为 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为1:2时的28.6 mL/g;第二个甲烷日产峰值在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为1:4时出现,为23.3 mL/g。

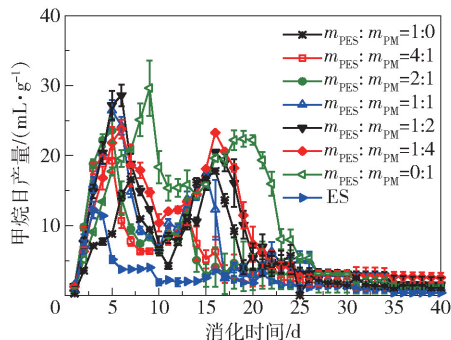


图3 PES与PM共消化甲烷日产量

Fig.3 Daily methane yield during co-digestion of PES and PM

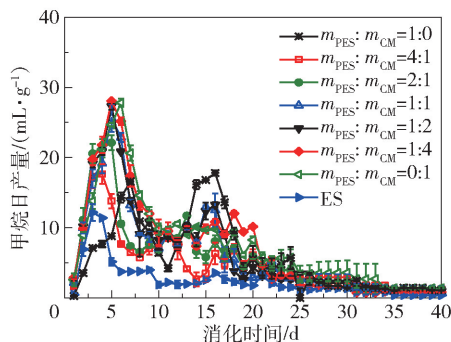


图4 PES与CM共消化甲烷日产量

Fig.4 Daily methane yield during co-digestion of PES and CM

图4中,PES与CM共消化只有1个明显的甲烷日产高峰在第5天出现,在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为1:2、1:4和0:1时峰值较高,分别为27.3、28.1 mg/L和27.8 mL/g。第二个甲烷日产高峰并不明显,为9.4~13.3 mL/g。

随着 CM 比例增大,甲烷日产高峰的出现推迟,这可能是 PES 与 CM 共消化的协同效果较差,纤维素分解消化不彻底,致使第二个日产气高峰甲烷产量较低。

2.4 共消化累积甲烷产量

图 5、图 6 是 PES 分别与 PM、CM 共消化的累积甲烷产量。可以看出,CMY 在反应开始后迅速增大,这种趋势在 20 d 后减缓并趋于平稳。图 5 中,PM 比例对到达 80% CMY 所需时间(t_{80})影响不大,均在第 18~21 天波动。但随着 PM 比例增大,CMY 逐渐增大,在 PM 单独消化时 CMY 最大为 434.3 mL/g。在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为 1:1、1:2 和 1:4 时,CMY 均小于 PM 单独消化,高于 PES 单独消化。其中在 $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为 1:2 和 1:4 时的 CMY 较 PES 单独消化分别提升了 49.1% 和 58.0%,较 ES 单独消化分别提升了 243.9% 和 264.6%。

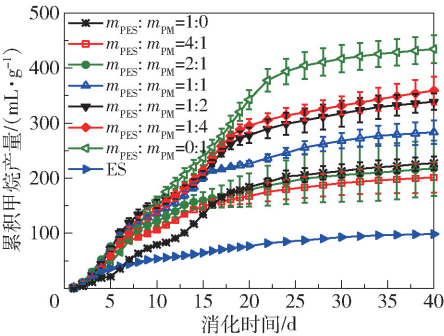


图 5 PES 与 PM 共消化累积甲烷产量
Fig. 5 Cumulative methane yield during co-digestion of PES and PM

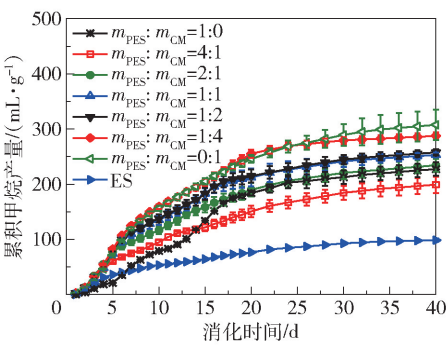


图 6 PES 与 CM 共消化累积甲烷产量
Fig. 6 Cumulative methane yield during co-digestion of PES and CM

图 6 中,PES 与 CM 共消化的 CMY 随 CM 比例升高而增大,CM 单独消化时 CMY 最大为 307.8 mL/g。除 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为 4:1 的实验组外,其余组的 CMY 均高于 PES,且没有显著性差异($p>0.05$)。 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为 1:1、1:2 和 1:4 时的 t_{80} 均为 18 d,比 PES 单独消化缩短 2 d,说明适当添加 CM 可以提高厌氧消化产甲烷效率。

2.5 动力学分析

表 2 是 PES 分别与 PM、CM 共消化累积甲烷产量的模型拟合数据。可以看出,表中的 R^2 值均大于 0.95,说明一阶动力学模型、修正的 Gompertz 模型以及 Cone 模型均适用。其中修正的 Gompertz 模型的 B_0 与实际的 CMY 相比误差更小,预测累积甲烷产量更加精确,因此更适合模拟茄子秸秆和粪便共消化的产甲烷过程。基于修正的 Gompertz 模型拟

表 2 PES 和粪便共消化的动力学拟合参数
Table 2 Parameters of PES and manure during co-digestion

实验组	CMY/ (mL·g ⁻¹)	一阶动力学模型			修正的 Gompertz 模型				Cone 模型			
		B_0 / (mL·g ⁻¹)	k / d ⁻¹	R^2	B_0 / (mL·g ⁻¹)	λ /d	μ_M / (mL·(g·d) ⁻¹)	R^2	B_0 / (mL·g ⁻¹)	k / d ⁻¹	n	R^2
ES	98.5	105.3	0.07	0.991	99.4	-2.4	4.07	0.977	136.0	0.07	1.06	0.992
PES	227.3	320.2	0.04	0.957	228.1	3.6	12.41	0.995	245.3	0.08	2.42	0.993
$m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}=4:1$	201.3	215.3	0.07	0.992	197.4	-0.2	10.68	0.989	228.5	0.10	1.49	0.997
$m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}=2:1$	217.8	228.1	0.08	0.991	211.0	-0.4	11.76	0.984	243.0	0.10	1.47	0.997
$m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}=1:1$	283.4	320.8	0.06	0.987	280.2	0.5	14.39	0.990	324.9	0.09	1.60	0.996
$m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}=1:2$	338.8	406.9	0.00	0.981	339.4	1.2	16.70	0.991	392.7	0.08	1.70	0.993
$m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}=1:4$	359.2	453.5	0.04	0.972	355.9	0.3	18.52	0.995	395.9	0.08	2.01	0.994
PM	434.3	653.2	0.03	0.960	446.1	3.6	22.89	0.996	485.9	0.71	2.32	0.994
$m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}=4:1$	199.2	226.9	0.00	0.996	201.9	-1.3	8.03	0.988	276.0	0.06	1.18	0.997
$m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}=2:1$	234.3	256.4	0.07	0.994	232.6	-0.6	11.03	0.989	283.7	0.08	1.35	0.996
$m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}=1:1$	253.1	274.4	0.07	0.989	248.5	0.3	12.53	0.990	282.2	0.10	1.60	0.997
$m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}=1:2$	257.6	276.0	0.07	0.990	252.9	-0.1	13.60	0.988	291.8	0.10	1.52	0.996
$m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}=1:4$	287.6	316.2	0.07	0.984	286.6	0.5	16.41	0.990	320.2	0.10	1.69	0.994
CM	307.8	348.7	0.06	0.990	303.9	0.4	16.56	0.989	354.9	0.08	1.57	0.998

合结果,较 PES 单独消化, $m_{\text{PES}}:m_{\text{PM}}$ 为 1:1 ~ 1:4 和 $m_{\text{PES}}:m_{\text{CM}}$ 为 1:2 ~ 1:4 时最大产甲烷速率有显著提高,说明在这些条件下水解速率均得到提升。

3 结论

1.5% 碱性过氧化氢预处理茄子秸秆和粪便共消化的累积甲烷产量最高达到 359.2 mL/g,明显高于本文中 PES 单独厌氧消化的累积甲烷产量 227.3 mL/g,与文献[8]中经水热预处理的辣椒和茄子秸秆共消化的甲烷产量(84.5 mL/g)相比也有显著的提高,说明与粪便共消化可以提高预处理茄子秸秆厌氧消化产甲烷性能,为茄子秸秆和畜禽粪便的共同利用提供了依据。

参考文献:

- [1] SHARMA B, VAISH B, MONIKA, et al. Recycling of organic wastes in agriculture: an environmental perspective [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2019, 13(2): 409–429.
- [2] TRIDGE. Eggplant suppliers by top countries[EB/OL]. [2020-01-20]. <https://www.tridge.com/production/0399-eggplants-aubergines/CN>.
- [3] RAVI P P, LINDNER J, OECHSNER H, et al. Effects of target pH-value on organic acids and methane production in two-stage anaerobic digestion of vegetable waste [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 247: 96–102.
- [4] 王丽丽. 沼气产业化基本理论与大中型沼气工程资源配置优化研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
WANG L L. Research on the basic theory of biogas industrialization and resources deployment optimization of the large and medium-sized biogas project[D]. Changchun: Jilin University, 2012. (in Chinese)
- [5] 李丽霞, 陈海涛, 周成, 等. 制取可降解纤维地膜的秸秆纤维特性研究[J]. *黑龙江造纸*, 2011, 39(4): 4–8.
LI L X, CHEN H T, ZHOU C, et al. Study on the characteristic of straw fiber for manufacturing biodegradable fiber mulch [J]. *Heilongjiang Pulp & Paper*, 2011, 39(4): 4–8. (in Chinese)
- [6] YU Q, LIU R H, LI K, et al. A review of crop straw pretreatment methods for biogas production by anaerobic digestion in China[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107: 51–58.
- [7] 李琳, 张继宇, 何艳峰, 等. 热碱预处理对玉米秸秆厌氧消化的影响[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2016, 43(5): 1–7.
- LI L, ZHANG J Y, HE Y F, et al. Impact of thermo-alkaline pretreatment on the anaerobic digestion of corn stover [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2016, 43(5): 1–7. (in Chinese)
- [8] HAMRAOUI K, GIL A, EL BARI H, et al. Evaluation of hydrothermal pretreatment for biological treatment of lignocellulosic feedstock (pepper plant and eggplant) [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 76–84.
- [9] ZHANG H Y, WANG L G, DAI Z Q, et al. Effect of organic loading, feed-to-inoculum ratio, and pretreatment on the anaerobic digestion of tobacco stalks [J]. *Biore-source Technology*, 2020, 298: 122474.
- [10] 成喜雨, 李强, 王静, 等. 典型秸秆废弃物与猪粪共发酵过程碳氮比的影响研究[J]. *可再生能源*, 2014, 32(6): 848–853.
CHENG X Y, LI Q, WANG J, et al. Effect of carbon/nitrogen ratio on anaerobic co-digestion of swine manure with model stalk wastes [J]. *Renewable Energy Resources*, 2014, 32(6): 848–853. (in Chinese)
- [11] CUETOS M J, FERNÁNDEZ C, GÓMEZ X, et al. Anaerobic co-digestion of swine manure with energy crop residues [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2011, 16(5): 1044–1052.
- [12] LI L, CHEN C, ZHANG R H, et al. Pretreatment of corn stover for methane production with the combination of potassium hydroxide and calcium hydroxide [J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5841–5846.
- [13] VAN SOEST P J, ROBERTSON J B, LEWIS B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and non-starch polysaccharides in relation to animal nutrition [J]. *Journal of Dairy Science*, 1991, 74(10): 3583–3597.
- [14] EL-MASHAD H M, ZHANG R H. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(11): 4021–4028.
- [15] LI W W, KHALID H, ZHU Z, et al. Methane production through anaerobic digestion: participation and digestion characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin [J]. *Applied Energy*, 2018, 226: 1219–1228.
- [16] NIELFA A, CANO R, VINOT M, et al. Anaerobic digestion modeling of the main components of organic fraction of municipal solid waste [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2015, 94: 180–187.
- [17] LI Y Q, ZHANG R H, LIU X Y, et al. Evaluating methane production from anaerobic mono- and co-digestion of kitchen waste, corn stover, and chicken manure [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(4): 2085–2091.

Anaerobic co-digestion of pretreated eggplant stalks and manure

ZHU Zhe SHI YaoWei SONG Chao DAI ZhuangQiang CAI FanFan
CHEN Chang* LIU GuangQing*

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Anaerobic co-digestion has been carried out using eggplant stalks pretreated with alkaline hydrogen peroxide (PES) and two types of manure (pig manure, PM and chicken manure, CM) in varying proportions in order to investigate the effect on methanation performance. The results showed that co-digestion shortened the lag phase and peak times of the daily methane yield and the cumulative methane yield (CMY) increased with higher proportions of PM and CM. At PES/PM mass ratios of 1:1, 1:2, and 1:4 (volatile solid, VS basis), the CMYs were 283.4 mL/g, 338.8 mL/g, and 359.2 mL/g (VS basis), respectively. Compared to the CMY of PES alone, the CMY of the co-digested PES and PM increased by 24.7%, 49.1%, and 58.0% at PES/PM ratios of 1:1, 1:2, and 1:4, respectively. Similarly, in comparison with eggplant stalk (ES) alone, the CMY of the co-digested PES and PM increased by 187.7%, 243.9%, and 264.6% at PES/PM ratios of 1:1, 1:2, and 1:4, respectively. Moreover, co-digestion of PES and CM resulted in increases in CMY of 3.1% – 26.5% and 137.9% – 192.0%, respectively, compared to PES and ES alone.

Key words: eggplant stalk; alkaline hydrogen peroxide pretreatment; co-digestion; methane yield