

常温下厌氧消化技术处理柑橘皮渣的研究

李艳宾¹, 张磊¹, 张琴², 张学军¹, 苏海峰¹

(1. 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715;

2. 塔里木大学 新疆生产建设兵团塔里木盆地生物资源保护利用重点实验室, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要:以新鲜榨汁柑橘渣添加 30% 猪粪为原料, 室温下进行批次厌氧发酵, 周期 30 d。结果表明, 平均室温 20℃ 时, 6% 投料浓度可正常启动发酵。发酵温度的变化对日产气量有显著的影响, 18℃ 以上方能产气, 稳定、较高的温度有利于发酵的顺利进行。物料 TS、VS 产气潜力分别为 44.45、51.06 mL · g⁻¹, 每天的池容产气率为 0.088 mL · mL⁻¹, CH₄ 含量约 58.7%。TS、VS 利用率分别为 20.70%、13.79%, COD 去除率 41.50%。

关键词:柑橘皮渣; 厌氧消化; 发酵; 产气量

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1004-3950(2007)05-0053-04

Study on treatment of citrus pulp by anaerobic digestion at ambient temperature

LI Yan-bin¹, ZHANG Lei¹, ZHANG Qin², et al

(1. College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China;

2. Xinjiang Production & Construction Corps Key Laboratory of Protection and Utilization of Biological Resources in Tarim Basin, Tarim University, Xinjiang 843300, China)

Abstract: Fresh citrus pulp was treated by anaerobic digestion at ambient temperature with adding 30% swine manure, and the fermentation period was 30d. The results showed that when the average ambient temperature was 20℃, the fermentation process could start-up normally with materials concentration of 6%. Temperature fluctuation affected average biogas yield significantly, and biogas couldn't be produced until the room temperature reached 18℃, so a conclusion was achieved that fermentation process could be carried on successfully at stable and high temperature. The potential of biogas production was 44.45 mL · g⁻¹ and 51.06 mL · g⁻¹. The average volumetric gas production rate, methane content, TS decomposition rate, VS decomposition rate, and COD removal rate were 0.088 mL · mL⁻¹ d⁻¹, 58.7%, 20.7%, 13.79% and 41.50% respectively.

Key words: citrus pulp; anaerobic digestion; fermentation; biogas yield

0 引言

中国是世界上主要的柑橘生产国之一, 2004 年产量达 1 496 万 t, 居世界第三^[1]。重庆是国家农业部规划的柑橘优势产区, 经《百万吨优质柑橘产业化工程》的实施与拉动, 2005 年全市柑橘产量达 106 万 t。柑橘鲜食和加工下脚料的皮渣数量约占柑橘产量的 20%, 而果汁加工, 更将产生约 50% 的果渣^[2]。因此我国每年产生柑橘渣近 300 万 t, 其中重庆柑橘深加工蓬勃发展, 每年

冬季集中产生几十万 t 皮渣。

目前国内对柑橘渣处理的研究, 无论是从其中提取橘油、橙皮甙、色素等有效成分, 还是利用果渣开发生产蛋白饲料^[3-4], 多数因成本、技术等问题而难以产业化^[5-6]。所以国内柑橘废料大部分仍以弃置处理为主, 严重增加了企业和环境的负担。因此, 有效处理大量的柑橘渣, 不但能够节约大量的弃置费用, 还具有保护生态环境的意义。

厌氧发酵原料众多, 农作物秸秆、人畜粪便、生活垃圾、农业废弃物等都可以通过微生物厌氧

收稿日期: 2007-03-07

基金项目: 重庆市自然科学基金项目资助 (CSTC, 2006BB7340)

作者简介: 李艳宾 (1983-), 男, 土家族, 湖南保靖人, 在读硕士研究生, 主要从事微生物发酵研究。

降解产生沼气。因此厌氧消化技术广泛用于城市、工业、农业有机废弃物的降解处理^[7-10]。柑橘皮渣含有丰富的有机成分,其中纤维素含量达12.5%(干重)^[11],具备发酵的先决条件。因此,以柑橘渣为主要发酵原料,辅以猪粪,在常温下对其厌氧发酵产沼气潜力进行初步研究,以期对柑橘渣的处理辟出一条新途径,缓解环境压力。温度是发酵的重要条件之一,温度波动会对厌氧消化工艺造成严重影响^[12]。本试验对发酵过程中产气率与室温变化的关系进行了分析,以进一步了解温度对柑橘皮渣发酵的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 发酵原料

新鲜榨汁柑橘渣:由汇源集团重庆柑橘产业化开发有限公司提供。经测定,总固体(TS) = 17.70%,挥发性固体(VS) = 88.44%,pH = 3.76,C/N = 40:1。

鲜猪粪:取自重庆市璧山县农家。经测定 TS = 18.00%,VS = 83.90%,pH = 7.34,C/N = 13:1。

1.1.2 接种物

以实验室经过驯化的猪粪发酵残留厌氧活性污泥为接种物,经测定 TS = 10.42%,VS = 71.13%,pH = 7.05。

1.1.3 试验装置(见图1)

发酵装置:采用5L自制水压式沼气发酵装置。

集气装置:浮罩式沼气产量计,由本课题组提供模型,重庆峡江热水器厂承制。

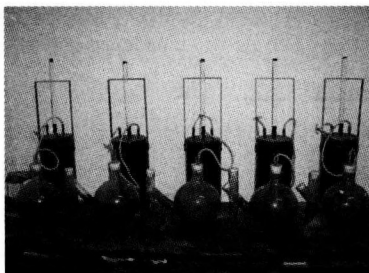


图1 试验装置

1.2 方法

1.2.1 原料处理

将新鲜柑橘渣均匀切成小块,备用。

1.2.2 试验处理

鉴于柑橘渣 C/N 比过高,而猪粪 C/N 比较

低,也极易启动,因此在柑橘渣中添加30%的猪粪,再以尿素调节C/N比至25:1左右。考虑到橘渣富含果酸类物质,pH值过低难以调节,试验采用6%的低投料率,接种物20%,自来水补满4L^[13]。按此配方重复3次,用NaHCO₃溶液调节维持发酵液pH值在7.0左右,于室温下进行单批次发酵,时间30d。每天定时记录产气量以及发酵室内一天的最高与最低温度,待产气稳定后,每两天测定气体中CH₄含量。测定反应前后发酵液TS、VS及COD。

1.2.3 测定项目及方法

TS、VS测定:沼气常规分析法^[14]。

pH值测定:pHS-3C型酸度计精确测量。

温度测定:U型最高最低温度计。

COD测定:标准重铬酸钾氧化法^[15]。

气体CH₄含量测定:NaOH碱液吸收法^[16]。

1.2.4 数据分析

试验数据用EXCEL进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 温度与发酵产气情况

发酵原料在室温下进行单批次发酵,周期30d,利用NaHCO₃溶液调节发酵液pH值,每天记录产气量及发酵室内最高与最低温度,见图2。

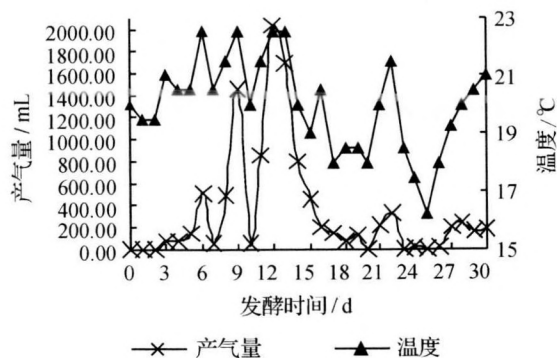


图2 柑橘皮渣产气情况及温度变化曲线

料液从第3天开始启动产气,第6天起气体能够点燃,发酵第12天达到产气顶峰。说明柑橘渣与猪粪按此比例混合,能正常进行厌氧发酵。从第15天至发酵结束,日产气量一直处于较低的水平。

发酵期间室内每日均温为16~23℃,平均20℃。发酵前15天平均温度为21℃,变化趋势较为平缓,而从15天之后,发酵温度较低,平均为

19℃,且起伏较为剧烈。有研究表明^[17],沼气产量与发酵温度之间具有一定的线性关系,温度的变化对沼气的产量有显著的影响。试验过程中也发现,温度的变化曲线与日产气曲线变化趋势基本一致。因此对日产气量与温度进行了回归分析(图3),结果也表明两者之间具有较好的线性关系,由所拟合线性方程可见,在正常发酵过程中,发酵温度的变化对日产气量有显著的影响。

从图3可知,当温度低于18℃时,日产气量几乎为0,随着温度的升高日产气量得到迅速升高,可见稳定、较高的温度有利于发酵的顺利进行。

同时通过图2可见,从第25天开始室温稳步回升,然而日产气量却并未随温度的升高而提升,反而维持在一个很低的水平,说明随着发酵料消耗,发酵周期已基本完成。

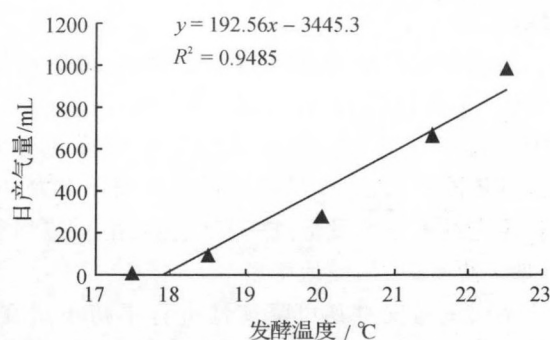


图3 产气量与发酵温度的关系

2.2 柑橘渣发酵产气潜力分析

待产气稳定后,每两天测定气体中CH₄含量。最后统计发酵总产气量、日均产气量、TS产气率、VS产气率、池容产气率及气体CH₄含量,结果如表1。

表1 柑橘渣发酵产沼气潜力

项目	总产气量/mL	日均产气量 /mL	TS产气率 /mL · g ⁻¹	VS产气率 /mL · g ⁻¹	池容产气率 /mL · (mL · d) ⁻¹	CH ₄ 含量 /%
物料	10517.50	350.58	44.45	51.06	0.088	58.7

试验进行到第3天,开始有气产生,但气体不能点燃,气体的主要成分是CO₂。直到第6天产气达到第一个高峰之后,气体方能点燃,测出平均CH₄含量约为58.7%。表1显示,以柑橘渣为主要发酵原料,TS、VS产气潜力分别为44.45、51.06 mL/g,池容产气率为0.088 mL/(mL · d)。

2.3 发酵前后料液成分分析

随着发酵的进行,料液中的有机物有不同程度的降解。通过测定发酵前后料液的TS、VS及COD值,可以得知料液中有机物的降解程度(见表2)。

表2 发酵前后料液TS、VS及COD值测定结果

	TS/%	VS/%	COD/mg · L ⁻¹
反应前	6.04	86.01	50 304
反应后	4.79	74.15	29 428

由表2可知,发酵前后料液中的TS、VS及COD值均有不同程度的降低,说明在发酵过程中原料被消耗并产生沼气。反应前后料液的TS、VS利用率分别为20.70%、13.79%,COD去除率达41.50%。反应后COD浓度仍然极高,因此仍具

有很大的可降解性。

3 结论与讨论

以新鲜榨汁柑橘渣添加30%猪粪为原料,能在厌氧条件下进行沼气发酵。在20℃左右,以6%的投料浓度进行发酵,启动第3天就开始产气,平均CH₄含量约为58.7%。发酵第12天达到产气顶峰,此后直到发酵结束产气量逐步下降,发酵周期较短。在此条件下,物料的TS产气潜力为44.45 mL/g,VS产气潜力为51.06 mL/g,池容产气率为0.088 mL/(mL · d)。即1万t鲜柑橘皮渣辅以猪粪发酵,可产沼气11.30万m³,以价值0.6元/m³计,经济效益为6.78万元。柑橘渣含有氮、磷、钾、钙、铜、铁、锰、锌等作物需要的营养元素^[11],因此发酵残留物还是很好的有机肥料。

发酵温度的变化对日产气量有显著的影响,稳定、较高的温度有利于发酵的顺利进行。本试验证明温度在18℃以上柑橘皮渣方能发酵产气,从图3来看,要得到高的产气速率,应尽量提高发酵温度。由于本试验发酵温度总体很低,最高只有22.5℃,因此最佳发酵温度条件有待于进一步

探索。

由于柑橘渣本身有机物含量很高,虽然料液的 TS、VS 利用率分别达到 20.70%、13.79%, COD 去除率达到 41.50%,但反应后料液的有机质浓度依然不低,因此仍具有很大的发酵潜力,可通过半连续和连续发酵进一步优化发酵工艺和参数,使之更有效、彻底地降解。

本次试验仅对其可降解性进行了初步研究,结果表明以厌氧发酵方式处理柑橘渣是可行的,有一定的经济与生态效益,可为以后的深入研究提供参考。

参考文献:

- [1] 金靖,唐贺统. 2004 年我国水果生产现状及今后展望[J]. 北方园艺, 2005(4): 7-8.
- [2] 陈功,余文华,康建平,等. 论我国柑桔深加工技术与开发的必要性[J]. 四川省食品与发酵, 2001, 36(3): 1-5.
- [3] 乔海鹏,丁晓雯,张庆祝. 柑橘皮的综合利用[J]. 浙江农业科学, 2003(3): 147-149.
- [4] 尤希凤,惠明,杨锦才,等. 柑桔渣微生物发酵生产蛋白饲料的研究[J]. 饲料研究, 2000(12): 19-20.
- [5] 饶志明,李文琦,杨天隆,等. 柑橘果实加工废料资源化新技术研究[J]. 亚热带植物科学, 2001, 30(2): 6-10.
- [6] 刘继业. 饲料加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [7] Fernández A, Sánchez A, Font X. Anaerobic co-digestion of a simulated organic fraction of municipal solid wastes and fats of animal and vegetable origin[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005(26): 22-28.
- [8] ZHANG R, EI-MASHAD H M, HARTMAN K, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2006, 27(4): 541-550.
- [9] 刘会友,王俊辉,赵定国. 厌氧消化处理餐厨垃圾的工艺研究[J]. 能源技术, 2005, 26(4): 150-154.
- [10] 胡觉,张无敌,尹芳,等. 紫茎泽兰连续发酵产沼气实验研究[J]. 农业与技术, 2006, 26(4): 33-36.
- [11] 张石蕊,陈铁壁,金宏. 柑橘加工副产品中常规饲料营养物质的测定[J]. 饲料研究, 2004(1): 28-29.
- [12] AHN J H, FORSTER C F. The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated paper-mill wastewater[J]. Process Biochemistry, 2002, 37(6): 589-594.
- [13] 李艳梅. 户用沼气池的配料、投料、换料技术[J]. 农民科技培训, 2005(7): 12-13.
- [14] 中国科学院成都生物研究所. 沼气发酵常规分析[M]. 北京: 北京科技出版社, 1984.
- [15] GB11914-1989, 水质化学需氧量的测定—重铬酸盐法[S].
- [16] 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] 郭亚丽,何惠君,徐迪民. 高效连续式常温地埋厌氧消化池池温的变化及其影响[J]. 中国沼气, 2002, 20(1): 19-22.



报道

我国海洋深水采油技术日趋成熟

最近,中国海洋石油总公司新闻发言人表示,三四年后,我国自己建造的深水采油作业船队将有能力在除北极之外的世界各个深水领域作业。

中国海油于 2007 年 7 月底与江苏熔盛重工集团签订深水铺管起重船合同。这标志着我国海洋石油深水开发战略已实质性启动。

目前,中国海油已明确提出“向海洋深水领域进军,向深水技术挑战”,将深水勘探作为未来主攻方向之一。未来几年,将投入上百亿元建造深水钻井船等一系列深水大型装备,并建设自己的深水实验室和深水作业船队。这次将建的深水铺管起重船主要用于深水油气田海底管线铺设和海上设施的吊装,作业水深可达 3 000 m,海上最大起重能力 4 000 t。

深水采油是指水深 300 m 以下的海上油气开发。目前我国的海上油田只有位于南海的流花 11-1 油田,水深在 300 m 以下。据介绍,世界近年来海上主要的油气发现一半多在深水,深水将是未来世界油气战略接替的主要区域。

目前我国深水石油勘探开发尚处在起步阶段。除流花油田外,通过对外合作,已发现 1 000 亿 m³ 的油气,并发现了多个很有潜力的油气构造。

■ 本刊