

ICS XXXX

XXXX

GB

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXX—2024

## 物料甲烷潜力测试方法

Test method of biogas production capability for raw material

(征求意见稿)

2024-xx-xx 发布

2024-xx-xx

中华人民共和国

发布

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

目前我国已发布的相关标准中：GB/T 19276.1-2003《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定密闭呼吸计中需氧量的方法》、GB/T 19276.2-2003《水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法》旨在规范水性培养液中材料通过需氧微生物进行分解，通过测定其消耗的氧气或释放的二氧化碳量的方法来评估其生物分解性能。本标准旨在规范沼气发酵环境（水性培养液）中有机材料通过厌氧微生物进行分解，通过测定其产生的甲烷量的方法来评估其产气能力。

本文件的附录A、附录B、附录C、附录D、附录E为资料性附录。

本文件由农业农村部提出。

本文件由TC515（全国沼气标准化技术委员会）归口。

本文件起草单位：湖南农业大学、中国农业大学、农业农村部农业生态与资源保护总站、中国标准化研究院、碧臣仪器(北京)有限公司、湖南仁和环境股份有限公司。

## 引言

有机废弃物料的沼气化利用具有显著的经济和环境效益，是减少对化石能源依赖的有效途径，因此越来越受到世界各国政府、工业界、研究所和大学的关注。环境、资源和能源的多重压力给沼气技术的发展和应用带来了前所未有的机遇，对于我国优化能源结构、实现“碳减排”和“碳中和”具有重要的战略意义。

物料产甲烷潜力(Biochemical methane potential, BMP)是指单位有机物料在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的数量,有机物料的产甲烷潜力分析对于了解沼气发酵效率及其过程稳定性、沼气工程的规模和工艺设计、生产优化策略和沼气工程投资收益评估都具有关键的指导作用,这也是研究者和沼气工程决策者们最关心的问题。为了规范测定沼气发酵物料产气能力的方法,特制定本标准。

**警告：**废水、活性污泥以及动物副产品如半液态粪便或粪便、屠宰场的废物以及餐馆和食堂的食物垃圾中可能含有寄生虫、病毒或其他潜在致病菌，因此，需要采取特殊的预防措施来防止病原体的传播或扩散，处理毒性实验化合物或性质未知的化合物时须特别小心。

# 沼气发酵物料产气能力测试方法

## 1 范围

本标准规定了一种评估沼气发酵物料产气能力的测试方法，通过测定其排放的甲烷量来确定其厌氧生物降解性。这种方法通过调节厌氧反应的搅拌、温度和接种比等条件，达到最佳的生物降解率。

本部分适用于以下发酵物料：

- 农业废弃物（畜禽粪污、农作物秸秆），能源作物；
- 轻工行业废弃物（果蔬食品生产加工废弃物等）；
- 市政有机废弃物（餐厨和厨余垃圾、有机垃圾、市政污泥、污水等）。

如果发酵物料对接种物中厌氧微生物有抑制作用，可以先采用半连续进料方式驯化培养接种物。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1.1-2020 标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则

GB/T 38737-2020 塑料 受控污泥消化系统中材料最终厌氧生物分解率测定采用测量释放生物气体的方法

GB/T 19276.2-2003 水性培养液中材料最终需氧生物分解能力的测定 采用测定释放的二氧化碳的方法

ISO 117334-1995 水质 消化污泥中有机化合物最终厌氧生物降解能力评估方法 测量沼气产生量的方法 (Water quality - Evaluation of the "ultimate" anaerobic biodegradability of organic compounds in digested sludge - Method by measurement of the biogas production)

VDI 4630-2016 有机物料的发酵，发酵物料的特性描述、取样、数据收集及发酵实验 (Fermentation of organic materials Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests)

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**产气能力 Biochemical Methane Potential**

单位质量有机发酵物料，在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的量。

3.2

**发酵物料 Substrate**

用于发酵的原料。

3.3

**接种物 Inoculum**

含有适合厌氧发酵和产甲烷微生物的沼液混合物，该混合物取自温度适宜的污水处理厂污泥消化反应器或农业废弃物沼气池等。

3.4

**沼气 Biogas**

发酵的气态产物，主要由甲烷和二氧化碳组成，根据底物不同，还可含有氨、硫化氢、水蒸气和其他气态或可蒸发组分。

3.5

**厌氧发酵 Anaerobic Digestion**

有机物质被厌氧菌在厌氧条件下分解产生甲烷和二氧化碳的过程。

3.6

**沼气产量 Biogas Production Volume**

单位原料产生的沼气体积。需要从空白中减去沼气体积来计算发酵物料的沼气产量，该沼气产量表示为每添加的总固体或挥发性固体质量产生的沼气体积。

3.7

**甲烷产气率 Methane Production Rate**

单位时间内产生的甲烷量。

3.8

**残留气体潜力 Residual Gas Potential ( RGP )**

消化残留物甲烷生产潜力相对于甲烷产量的百分比，单位%。

3.9

**干物质总固体 Dry Matter Total Solids ( TS )**

发酵物料或接种物在105 °C下干燥不少于15小时或干燥直至达到恒重所得到的固体量。

3.10

**挥发性固体 Volatile Solids ( VS )**

将干物质总固体（见3.11）量减去其在550 °C下灼烧后残留固体量所得的差。

注：挥发性固体常用于表征发酵物料的有机物质含量

3.11

**空白样品 Blank**

发酵实验中不添加实验物料而其他配置与实验组样品均相同的样品。

3.12

**对照样品 Control**

具有已知沼气潜力的发酵物料（例如微晶纤维素）。

3.13

**反应器 Reactor**

反应器是指用来完成厌氧发酵的容器。

3.14

**顶空 Headspace**

反应器的顶部空间，用容器的体积减去接种物和底物的添加量。

3.15

**迟滞阶段 Lag Phase**

发酵物料加入接种泥会经历一个适应和驯化的阶段，称为迟滞阶段。

3.16

**生物分解阶段 Biodegradation Phase**

在厌氧微生物作用下，通过代谢作用将有机物转化为无机物的阶段。

3.17

**平稳阶段 Plateau Phase**

从生物分解阶段结束到实验结束时的阶段。

3.18

**比产甲烷活性 Specific Methanogenesis Activity ( SMA )**

污泥比产甲烷活性（SMA，Specific methanogenesis activity），也成为比产甲烷活性，实际上是指单位质量的厌氧污泥（以VSS计）在单位时间内最多能产生的甲烷量，或者，是指单位质量的厌氧污泥（以VSS计）在单位时间内最多能去除的有机物（以COD计）。

## 4 原理

本实验方法模拟在沼气发酵系统中，测定发酵物料的产气能力。发酵物料和接种物按照一定比例配置而成，在密封反应器中，预先设定的温度下进行厌氧发酵，发酵物料被厌氧微生物分解，依次经历液化阶段，产酸阶段，产甲烷阶段，最终达到分解平稳后停止实验，测定其累积产甲烷量。实验周期一般为60天。

容器中产生的二氧化碳（CO<sub>2</sub>）被吸收装置吸收，剩余的甲烷（CH<sub>4</sub>）体积可以被测定。累积的甲烷产量，由所收集到的甲烷气体量减去空白实验容器增加量后得到。

沼气发酵物料的产气能力通过最终测定的甲烷产量和投入反应器中的发酵物料的挥发性固体（VS）或化学需氧量（COD）之比来表示，单位为 NmL/g VS 或 NmL/g COD。为确保各不同测试系统的可比性，最终测定的甲烷产量应由累积甲烷产量经过标准化换算得到。原则上，在测量累积甲烷产量时应计入反应器顶空中气体的影响。产甲烷曲线可通过跟踪记录甲烷释放量的中间值来得到。

此外，可选择测试被吸收的二氧化碳量以对沼气发酵物料产气能力提供附加信息，GB/T 19276.2-2003中的测定释放的二氧化碳的方法是被推荐的。

## 5 实验物料和对照

### 5.1 实验物料

实验物料即用于实验的发酵物料，固体实验物料依要求制备（见7.3）后直接添加，固液混合实验物料，将其稀释成VS含量为10 g/100 mL的溶液形式添加。

### 5.2 对照

正控制对照材料使用粒度< 20 μm的薄层色谱级纤维素。

## 6 仪器和设备

### 6.1 一般规定

确保所有玻璃器皿完全清洗干净，尤其不能附有任何有机物或毒性物质。使用实验室标准容器并满足6.2-6.6的要求。

### 6.2 反应器

玻璃容器或锥形瓶的连接应紧密，以避免气体损失。

推荐容积500 mL-1 000 mL的容器，并满足7.6.1的要求，均质物料可选用小于500 mL容器。

### 6.3 二氧化碳吸收装置

6.3.1 内置于压力法测试系统反应器顶空中的小型容器（见附录 B），其内装有固态或者液态碱性试剂（见 7.5），用于吸收反应器中物料发酵产生的二氧化碳气体。

6.3.2 通过气管与反应器相连的小型容器（见附录 A），其内部装有液态碱性试剂，反应器中物料发酵产生的气体通过浸没于碱液中的气管出口排入碱液中，当气体以气泡形式流经碱液时，二氧化碳被碱液充分吸收，甲烷（CH<sub>4</sub>）由该容器气体出口排出。

### 6.4 气体体积测量系统

6.4.1 体积法测试系统（见附录 A）：原理依据是，如果气体的压力保持恒定，其体积增加量将与产生的气体质量成正比，因此可通过测量设备直接计算产生的气体体积（例如，通过测量活塞的位移、水柱的位移以及任何机械计数器等）来获得气体产量。该系统反应器密封状态下，为保持容器内压力不变，需用管路联通反应器，及时通过管路释放物料发酵产生的气体，释放的气体被测量设备直接测定（如下公式）或被收集。

$$V_{\text{acc},i} = V_{\text{acc},i-1} + V_{\text{mc}} \quad (1)$$

$V_{\text{acc},i}$  ——代表本次测量时的温度和压力条件下，测量后的累积体积；

$V_{\text{acc},i-1}$  ——代表上一次次测量时的温度和压力条件下，测量后的累积体积；

$V_{\text{mc}}$  ——代表单次测量增加的气体体积。

6.4.2 压力法测试系统（见附录 B）：这种方法所依据的原理是如果沼气室的容积保持恒定，沼气对室壁产生的压力与其质量成正比。采用上述原理的方法称为压力法，因为测量装置（机械压力计、水银柱、固态压力传感器等）感应的是厌氧消化器产生的气体压力、保持反应器密封状态，容器顶空（见 3.17）体积固定不变。物料发酵产生沼气导致反应器中压力增加，测量其压力的变化，使用以下公式可以将测量到的压力转换为产生的沼气（或甲烷）的量。

$$X_m = \frac{V \times \Delta P}{P_m} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$X_m$ ----实验中产生甲烷的体积，单位为毫升（NmL）；

$V$ ----顶空体积，单位为毫升（NmL）；

$\Delta P$ ----时间  $m$  时和时间  $0$  时测得的压力之差，单位为千帕（kPa）；

$P_m$ ---实验过程中实际大气压，单位为千帕（kPa）。

在实验过程中必须定期释放气体，以避免反应器内积聚过高的压力而导致气体泄漏，压力应始终保持在 2 bar 以下，可结合常见有机物理论沼气产量及组成含量（附录 F）做好评估，及时进行气体释放。通过测量释放前后反应器顶空的甲烷含量来计算释放量。

6.4.3 为避免实验系统与外界空气相互转移或泄漏，气体体积测量系统应满足气密性要求。

## 6.5 气体成分分析仪（可选的）

气相色谱仪或其他适合探测的仪器，可用来测量气体中的 $CH_4$ 和 $CO_2$ 。

## 6.6 其他仪器或设备（可选的）

可选择适当的仪器，如马弗炉、烘箱、电子天平等，来测定干物质总固体（105℃）和挥发性固体（550℃）的含量。

# 7 程序

## 7.1 准备接种物

接种物应该取自活跃的厌氧反应器，例如：污泥反应器、基于粪便的沼气反应器或污泥床反应器，UASB和物料来源广泛的微生物组群，可选择处理物料与预进行实验的发酵物料相同或相近的来源。以筛孔尺寸2 mm的筛子过滤消化污泥，以剔除大型的非生物物质（例如石头、木材）材料，并进行混合搅拌使其均质化。如果接种物来自的反应器具有非常简单的进料组成，则应混合不同的接种物，例如混合颗粒的消化污泥。实验可采用中温或嗜热接种物，这取决于要进行的实验的温度。接种物采集可使用以高密度聚乙烯或其他不透气且体积可膨胀的材料制造的容器（出于安全考虑不建议使用玻璃容器），容量的选择应确保有足够的接种物用于实验。

采集后的接种物，必须保证在24小时内送达。接种物投入实验前如需要保存，应在测试温度下储存，以使其自身的气体生产与测试相匹配，保存期限不超过15天。

为了减少空白背景气体的影响，实验前应对接种物进行脱气，即预培养以耗尽其中残留的可降解有机材料生物有机质。预培养应在与接种物来源相同的工艺温度下进行，通常是2到5天的培养，直至产气量显著减少。在某些情况下，例如：当接种物取自油脂/油浓度相对较高的反应器，可能需要更长的预培养时间。接种物不应进行清洗以去除残留的发酵物料材料和无机碳化合物。

如果需要使用中温厌氧消化污泥来培养得到高温厌氧消化污泥，可以通过从中温到高温逐步提高培养温度来完成，并同时保证有机物的适当添加，整个周期不少于一个月。

## 7.2 接种物活性

接种泥应取自运行良好的厌氧消化反应器。取样后需进行常规的质量检测，包括pH值，挥发性脂肪酸(VFA)，氨氮和碱度等参数的分析。开始测试之前，需测量接种泥pH值。如果接种泥来自同一反应器，可以减少其他参数的定期测试次数。高质量接种泥的相关生化参数范围参考如下：

pH: > 7.0 and <8.5

VFA: < 1.0 g<sub>CH<sub>3</sub>COOH</sub> L<sup>-1</sup>

NH<sup>4+</sup>: < 2.5 g<sub>N-NH<sub>4</sub></sub> L<sup>-1</sup>

alkalinity: > 3 g<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> L<sup>-1</sup>

通过对纤维素或乙酸盐等进行活性测试来确保接种泥的微生物活性和质量。以乙酸丙酸或醋酸为发酵物料的情况下，絮状接种泥的比产甲烷活性（见3.18）不低于0.1 g CH<sub>4</sub>-COD/g VSS·d，以颗粒污泥为主的接种泥比产甲烷活性不低于0.3 g CH<sub>4</sub>-COD/g VSS·d。

测定中使用的接种泥的相对体积可以有差异，具体取决于接种泥的厌氧微生物浓度和活性。如果使用较为粘稠的接种物，则接种物的相对体积可以较少；而对于密度较稀的接种物（如污水厂污泥和畜禽粪污消化后的沼液），需要更多量的接种物。

## 7.3 实验物料制备(附录 D)

7.3.1 发酵物料应在大约 4 °C 的低温状态下运输和储存，如果可能的话，取样后应尽快进行发酵实验。如果不能立即使用或者在几周内使用，物料应在-18 °C 的温度下深冻、冻干或完全排除空气（例如真空包装）储存。

7.3.2 发酵物料应去除干扰物，包括：沙子、石头、玻璃、金属部件、骨头等重质材料以及塑料、木材和皮革等轻质材料。

7.3.3 应对发酵物料中可能存在的抑制发酵过程的污染物进行评估，包括：消毒剂、杀菌剂、抗生素等，以及会影响发酵产品利用率的污染物包括：重金属、有机污染物等。

7.3.4 固体发酵物料应被筛分或粉碎成任意方向上尺寸<10 mm。可使用 10 毫米网孔（正方形孔）的筛子进行尺寸分级，分成小于 10 毫米的细粒和大于 10 毫米的粗粒两部分。大于 10 毫米的部分应再次按照 7.3.2 节所示去除干扰物后，采取切割、破碎或以其他方式处理，直到达到小于 10 毫米的粒度。

7.3.5 发酵物料可以是均值或者异质的，当采用异质材料时，应在合适的混合容器中均质化。均质化过程的设计应确保样品组分中没有进一步的尺寸缩减。

#### 7.4 试验培养基

厌氧微生物的最佳功能需要必要的营养素/微量元素/维生素。除非可以证明接种物或物料中已经含有这些成分，否则应添加包含大量和微量营养素、缓冲剂和维生素的培养基。

7.4.1 培养基包含必要的营养物质、微量元素和维生素，为确保测试的准确性和可重复性，厌氧微生物的最佳功能需要必要的培养基，这对于某些固体物料和能源作物尤为重要。除非可以证明接种物或物料中已经含有这些成分，否则应添加包含大量和微量营养素、缓冲剂和维生素的培养基。

7.4.2 培养基包含以下成分：

氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) : 100 g/L

氯化钠 ( $\text{NaCl}$ ) : 10 g/L

六水合氯化镁 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) : 10 g/L

氯化钙二水合物 ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : 5 g/L

三磷酸二氢钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) : 200 g/L

雷兹诺蓝 (resazurin) : 0.5 g/L

微量元素和硒溶液：包含多种微量元素和化合物，如  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$  等。

维生素混合物：包含生物素、叶酸、吡哆醇酸等多种维生素。

7.4.3 培养基的制备方法：将上述成分按照比例加入到蒸馏水中，混合后用 80%  $\text{N}_2$  - 20%  $\text{CO}_2$  气体混合物进行充气，以维持中性 pH。确保培养基中没有有机质导致产生甲烷背景气。

7.4.4 在接种前，使用  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  还原培养基，以达到最终浓度的 0.025%。在进行 BMP 测试时，应根据测试容器的大小和基质的均匀性来确定培养基的量。

#### 7.5 实验步骤

7.5.1 至少准备下列数量的反应器：

- a) 实验物料反应器 3 个
- b) 对照材料反应器 3 个
- c) 空白样品反应器 3 个

按照ISR（接种物中VS与物料中VS的比率）取值在2到4之间，进行接种物与物料的配比，使每个反应器中VS总含量为20-60 g/1 000 mL。空白样品反应器除不加入实验物料及对照材料外，其他操作均相同。对于容易降解的物料，其中发酵中间体如VFAs的快速积累可能导致厌氧消化的抑制，应采用大于或等于4的ISR。对于较难降解的物料，如木质纤维素有机物，可以采用小于或等于1的ISR。

$$\frac{VS_{\text{Substrate}}}{VS_{\text{Inoculum}}} \leq 0.5 \quad \dots\dots\dots(3)$$

将反应器放于保温箱或水浴中，使用不漏气的高管和连接器件组装连接实验反应器和气体体积测量系统。

7.5.2 吹扫：启动后，用 N<sub>2</sub> 或惰性气体冲洗整个系统 2 分钟，以确保批次顶空的厌氧条件。

7.5.3 温度设置：设置保温箱或水浴温度，模拟高温厌氧发酵环境时，温度设置为 55±2℃；模拟中温厌氧发酵环境时，温度设置为 37±2℃。

7.5.4 搅拌：为保证细菌/酶和底物之间的接触，防止底物和中间体（例如脂肪酸）在培养基中的积累，并保证反应器中的传质均匀，实验过程中，应采用摇晃、搅拌（机械搅拌、磁力搅拌等多种方式均可）方式使反应器内物质充分混合，所采用的方式及时间设定等信息应在报告中注明度。

7.5.5 实验监测：

应每日至少一次监测物料发酵产生的气体体积（见 7.6.6）、环境温度、压力，并做好记录。

7.5.6 气体体积测量：

不同的气体体积测量系统（见 6.3）采用不同的气体体积测量方法：

a) 压力法测试系统：实时观察连通反应器顶空安装的压力表示值，通过前后两次监测压力值之差与反应器顶空体积就可以计算出期间产生的甲烷量。

b) 体积法测试系统：

1) 采用集气袋收集释放的甲烷（CH<sub>4</sub>）的（见附录 B），用密不透气的注射器或者量气筒，测量集气袋中的气体体积。

2) 采用自动测试系统实时测定释放的甲烷的（见附录 C），于测试系统读数即可。通过校准测试系统中微量气体流量计可提高对气体体积测定的准确度（见附录 E）。

7.5.7 实验周期：

实验周期一般为10-60天。实验周期可以缩短或延长，直至达到生物分解平稳阶段（见3.17），测试的持续时间不应预先设定，而应在连续三天的日产甲烷量小于累计甲烷量的1%时停止实验，以此来确定累积甲烷产量。

## 8 计算及结果表达

### 8.1 产气能力计算

产气能力是以每千克挥发性固体(VS)发酵产生的干燥甲烷换算到标准条件(273.15 K 和 101.33 kPa)下的体积来表示，单位为  $\text{NLCH}_4 \text{ gVS}^{-1}$ 。实验中的累积产气量要除以加入发酵瓶中的有机物料的量。但是在发酵瓶内所用的接种物中，会有残留有机物质在厌氧生物降解过程中产生一定量的甲烷，因此要将这一部分从总甲烷产量中减掉接种泥的产甲烷量，再除以得到准确的物料产甲烷量。因此，BMP 可以用以下公式（式3）表达：

$$\text{BMP} = \frac{V_S - V_I}{m_{\text{VS},sS}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

BMP--单位质量有机发酵物料，在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的量，单位为毫升(甲烷)每克(总有机质) ( $\text{NmL}_{\text{CH}_4} \text{ gVS}^{-1}$ )；

$V_S$ -----含有实验样品（即，物料和接种物）的发酵瓶累积产生的沼气体积，单位为毫升（NmL）；

$V_I$ -----实验瓶中接种物累积产生的沼气体积，单位为毫升（NmL）；

$m_{\text{VS},sS}$ ---实验瓶中物料中有机物的质量，单位为克（总有机质）（g VS）。

空白中的接种泥产生的甲烷（ $V_B$ ），并且可以转化为标况下对应质量接种物所产生的甲烷。检测到的这一小部分沼气（ $V_B / m_{\text{VS},IB}$ ）要乘以每个发酵瓶中的接种物的质量，从而计算出发酵瓶中的接种物产生多少沼气(这部分的产气不属于物料，应该减去)，公式（式4）如下：

$$\text{BMP} = \frac{V_S - V_I}{m_{\text{VS},sS}} = \frac{V_S - V_B \frac{m_{\text{VS},IS}}{m_{\text{VS},IB}}}{m_{\text{VS},sS}} = \frac{V_S - V_B \frac{m_{IS}}{m_{IB}}}{m_{\text{VS},sS}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

BMP--单位质量有机发酵物料，在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的量，单位为毫升(甲烷)每克(总有机质) ( $\text{NmL}_{\text{CH}_4} \text{ gVS}^{-1}$ )；

$V_S$ -----含有实验样品（即，物料和接种物）的发酵瓶累积产生的沼气体积，单位为毫升（NmL）；

$V_I$ -----实验瓶中接种物累积产生的沼气体积，单位为毫升（NmL）；

$m_{\text{VS},sS}$ ---实验瓶中物料中有机物的质量，单位为克（总有机质）（g VS）；

$V_B$  -----空白瓶中接种泥产生的甲烷气体体积，单位为毫升（NmL）；

$m_{VS,IB}$  -----空白组中接种泥有机物含量，单位为克（总有机质）（g VS）；

$m_{VS,IS}$  -----发酵组接种泥有机物含量，单位为克（总有机质）（g VS）。

实验中“发酵瓶中接种泥的有机物含量”与“空白组接种泥的有机物含量”的比例，与“发酵组接种泥总质量（ $m_{IS}$ ）”与“空白组中接种泥总质量（ $m_{IB}$ ）”的比例相等。

## 8.2 结果的表达与解释

实验中测得的甲烷量应该换算成标准条件下(温度:273K, 1个大气压) 的体积,再依据8.2进行产气能力的计算。这些值应根据实验过程中环境温度和压力的变化进行转换计算，公式（式5）如下：

$$X_{STP}=X_m \cdot \frac{T_{Standard} \cdot P_m}{T_m \cdot P_{Standard}} \dots\dots\dots(6)$$

式中：

$X_{STP}$  -----标准条件下体积，单位为毫升（NmL）；

$X_m$  -----实验中测得的体积，单位为毫升（NmL）；

$T_{Standard}$ -----标准条件绝对温度（STP: 273.15K），单位为开尔文（K）；

$P_{Standard}$  ----标准条件压力（STP:101.325KPa），单位为千帕（kPa）；

$P_m$  ----- 实验过程中实际大气压，单位为千帕（kPa）；

$T_m$  -----实验过程中绝对温度，单位为开尔文（K）。

底物和阳性对照的产气能力是通过从底物/阳性对照试验的总甲烷产生量中减去空白试验的甲烷产生量来确定的。在计算底物和阳性对照的BMP时，需考虑空白试验的标准偏差，公式（式6）如下：

$$BMP_{substrate/control}=BMP_{average, substrate/control} \pm \sqrt{(SD_{blank})^2 + (SD_{substrate/control})^2} \dots\dots\dots(7)$$

式中：

$BMP_{substrate/control}$ -----单位质量的底物/对照材料，在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的量，单位为毫升（甲烷）每克（总有机质）（NmLCH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup>VS）；

$BMP_{average, substrate/control}$ -----单位质量的底物/对照材料，在厌氧条件下发酵产生甲烷气体的量的平均值单位为毫升（甲烷）每克（总有机质）（NmLCH<sub>4</sub> g<sup>-1</sup>VS）；

$SD_{blank}$  -----空白组别的标准差；

$SD_{substrate/control}$ -----底物/对照组别的标准差。

## 9 结果的有效性

只有实验符合下列事项，才可认为有效：

- 1) 对照材料在15d后甲烷产量超过其理论最大产量的70%;
- 2) 在实验结束时，三个（或多个）平行反应器中的生物分解百分率之间的相对偏差不超过20%;
- 3) 在实验结束时，反应器中底物的甲烷产量在总产气量中的占比应超过80%。

如果实验结果符合以下其中一项事项，就认为无效：

序号	样品类别	数据处理方法	判断标准
1	空白组	用物理判别法剔除单个离群值	相对标准偏差 (RSD) >6%
	阳性对照组		
2	均质底物	用物理判别法剔除单个离群值	相对标准偏差 (RSD) >5%
3	非均质底物	用物理判别法剔除单个离群值	相对标准偏差 (RSD) >10%
4	阳性对照组	BMP测试值/BMP理论值	BMP测试值/BMP理论值 <80%或>95% (例如使用纤维素, <330 NLCH4 kg <sup>-1</sup> <sub>VS</sub> 和>395 NLCH4 kg <sup>-1</sup> <sub>VS</sub> )

## 10 测试报告

实验报告应列出所有相关资料, 尤其是以下资料:

- a) 引用的标准 (即本标准编号);
- b) 所有标识和描述实验物料和对照材料所需的资料, 包括有机碳含量、理论生物气体释放量、化学成分和分子式 (如果材料已知)、形状或外观及在抽取实验中的含量;
- c) 实验容器中实验化合物的浓度和添加方法;
- d) 产生生物气的测量方式 (比如所使用的气体体积测量系统或仪器) 和可溶解无机碳的测试仪器;
- e) 所使用接种物的信息, 包括来源、菌龄、采集日期、存储以及处理, 对实验物料的预处理、预培养、总干固体、挥发性固体、BOD、COD、碱度、pH、总氮含量及挥发性脂肪酸;
- f) 产生的生物气体、每个反应器 (包括实验、对照、空白) 的产气能力及平均值、可以采用图标形式, 也可以采用曲线形式 (附录G提供了典型气体形成曲线形状), 以及实验物料和对照材料的最终分解程度和接种物的活性;
- g) 培养温度
- h) 容器中混合物和顶部空间的体积;
- i) 实验结束时上清液的pH及可溶解无机碳含量;
- j) 迟滞阶段、产甲烷阶段所持续时间以及整个实验的持续时间;

k) 实验结果不合格的理由。

## 附录 A 体积法测试系统

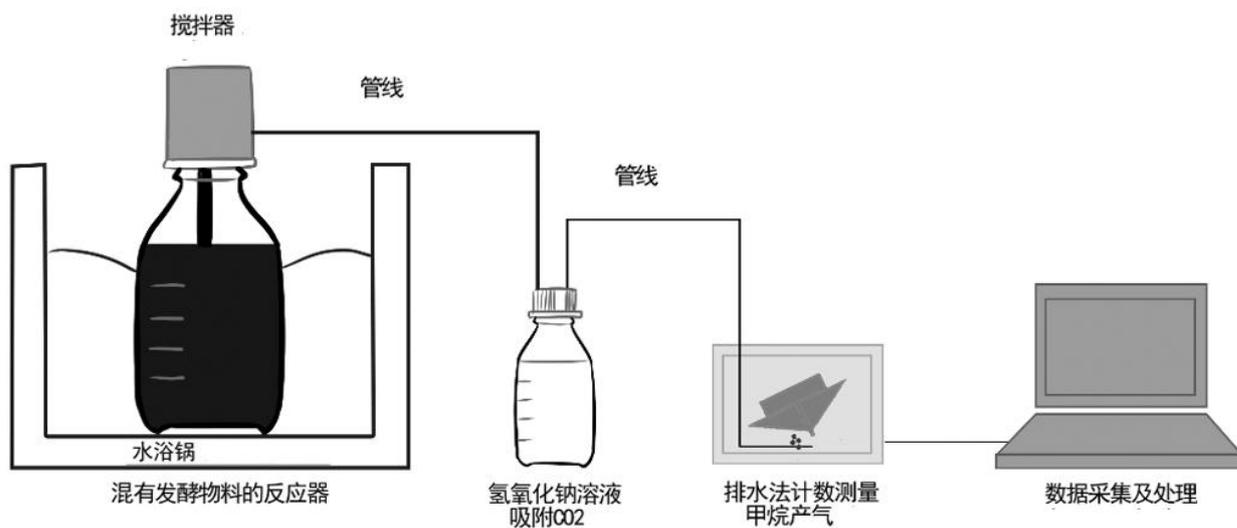


图 1: 体积法-全自动气体体积测试系统

## 附录 B 压力法测试系统

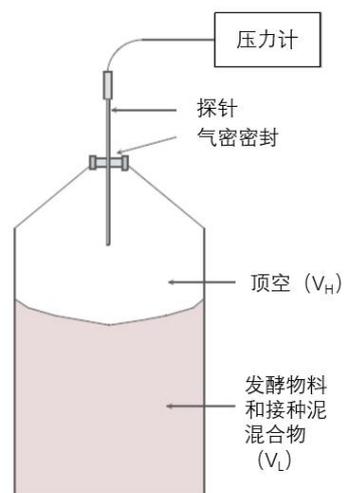


图 2：压力法气体体积测试系统

## 附录 C 其他手动操作测试系统 - 气袋收集法

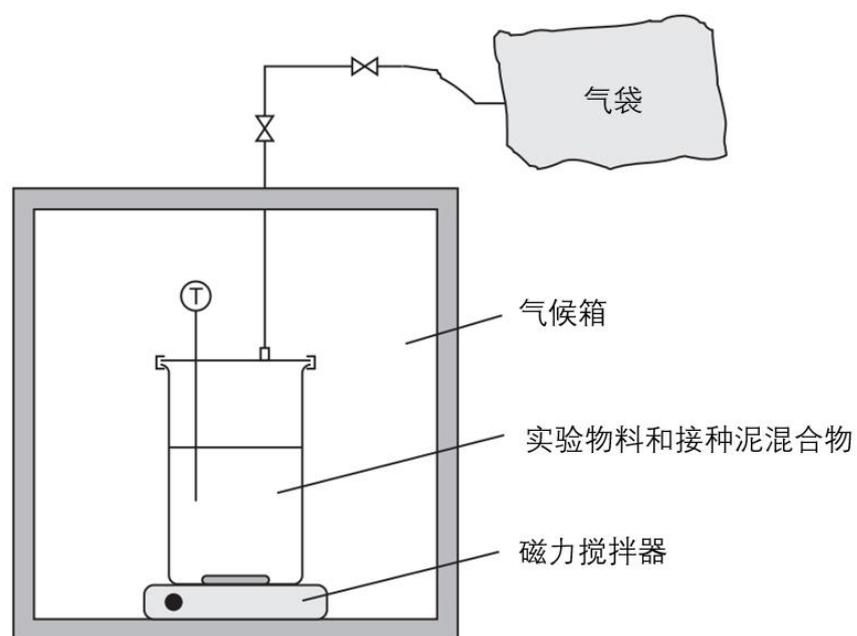


图 3：气袋收集法（气体压力不变）

附录 D 实验物料制备

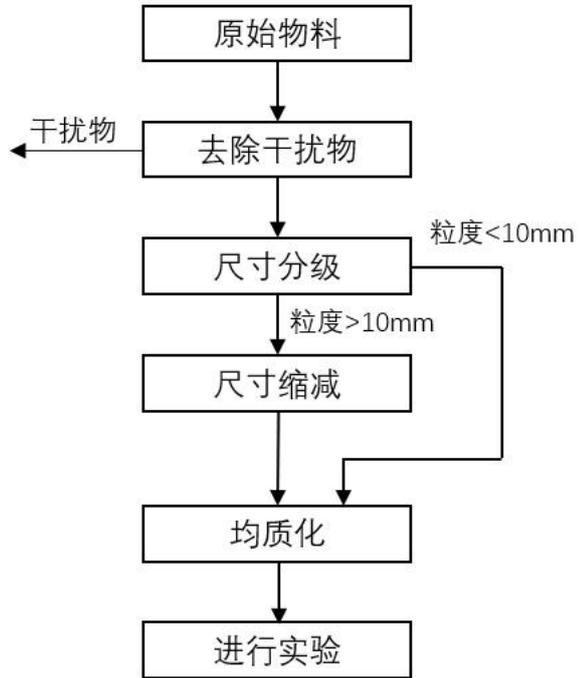


图 4：实验物料制备

## 附录 E

## (资料性附录)

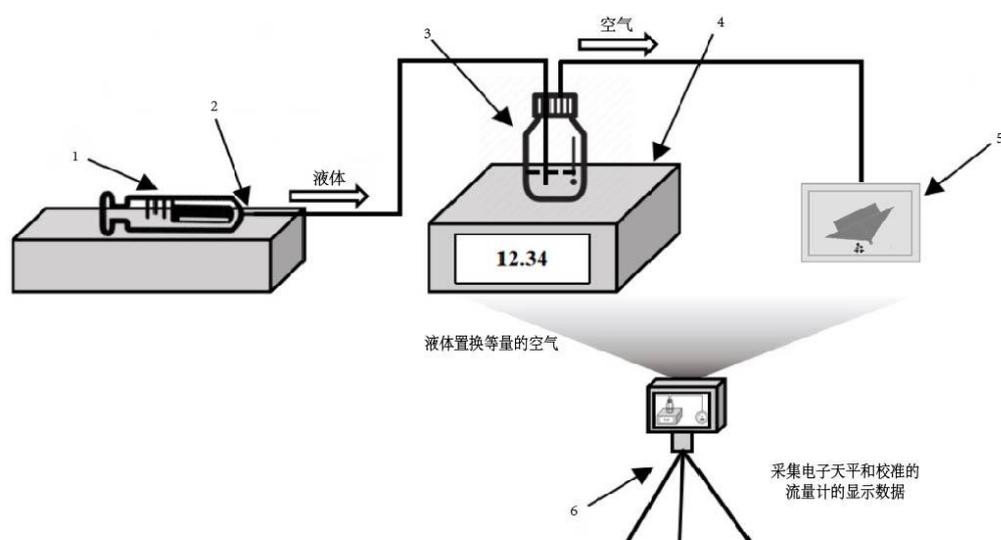
## 微量气体流量计校准方法

## 1. 原理

本方法主要采用体积置换法对气体流量计进行校准,适用于排水法气体流量计(附录 A)的校准。

校准装置放置如图 5 所示,包括一个由自动注射泵驱动的 100mL 玻璃注射器,一个带进液口和出气口的 150mL 玻璃容器,一个电子天平,待校准的微量气体流量计,若干软管和一个视频采集设备(或数据采集器)。

该校准装置可通过视频采集器采集视频(或计算机采集信号)的方式同时采集任意时段电子天平以及流量计的显示数据。



- 1—注射器
- 2—注射泵
- 3—玻璃容器
- 4—电子天平
- 5—待校准流量计
- 6—视频采集设备(例如相机或手机)

图 5 微量气体流量计校准装置

校准原理:自动泵以恒定的速度推进注射器,注射器中的纯净水被匀速注入密封良好的玻璃容器内,玻璃容器内相同体积的空气被置换并从出气口排出到流量计内,被流量计计量。从进液口进入玻璃容器中的水的体积等于从出气口排出的空气体积。校准过程中,玻璃容器中水的质量将在电子天平上实时显示,根据以下公式,可以将任意时段进入玻璃容器中水的质量换算成体积,将之与流量计测量到的气体体积进行比较,完成校准。

$$V_{g-out} = V_{w-in} = \frac{m_w}{\rho} = \frac{m_n - m_{n-1}}{\rho} \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

$V_{g-out}$  (单位 mL): 某时段从出气口排出的空气体积

$V_{w-in}$  (单位 mL): 某时段进液口进入玻璃容器中的水的体积

$m_w$  (单位 g): 某时段进入玻璃容器中水的质量

$m_n$  (单位 g): 某时段截止时玻璃容器中水的质量(由天平读取)

$m_{n-1}$  (单位 g): 某时段开始时玻璃容器中水的质量(由天平读取)

$\rho$  (单位 g/mL): 水的密度

校准流量 (300mL/h)								
		cell 1	cell 2	cell 3	cell 4	cell 5	cell 6	平均值
单腔	V (mL)	10.12	10.14	10.07	9.89	9.92	9.87	
		10.15	10.09	10.00	9.81	10.06	9.78	
		10.00	9.97	9.96	9.79	9.86	9.81	
		10.10	9.98	9.99	9.82	10.05	9.82	
		10.06	10.07	9.94	9.82	9.96	9.83	
		9.95	9.97	9.98	9.76	9.88	9.82	
		10.02	9.88	9.92	9.82	9.83	9.76	
		10.06	9.96	9.92	9.81	9.98	9.80	
		10.01	10.03	10.03	9.96	9.99	9.90	
		9.96	9.96	9.95	9.85	9.81	9.84	
V <sub>m</sub> (mL)	10.04	10.01	9.98	9.83	9.93	9.82	9.94	
SD (mL)	0.07	0.08	0.05	0.06	0.09	0.04	0.06	
CV%	0.67	0.77	0.48	0.57	0.89	0.42	0.63	

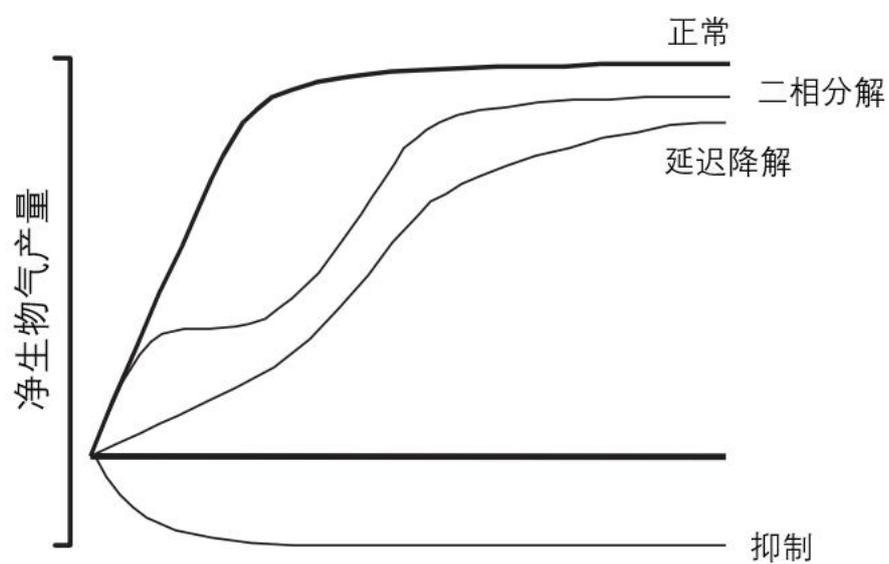
例 1: 微量流量计的测量结果

校准流量 (200mL/h)								
		cell 1	cell 2	cell 3	cell 4	cell 5	cell 6	平均值
左腔	V (mL)	1.77	1.79	1.73	1.77	1.77	1.79	
		1.79	1.78	1.71	1.76	1.73	1.79	
		1.78	1.76	1.78	1.76	1.84	1.79	
		1.76	1.78	1.72	1.73	1.74	1.76	
		1.76	1.76	1.80	1.74	1.83	1.80	
		1.68	1.78	1.77	1.77	1.80	1.76	
		1.83	1.70	1.78	1.77	1.84	1.81	
		1.77	1.74	1.75	1.77	1.77	1.73	
		1.79	1.77	1.75	1.80	1.78	1.78	
		1.74	1.75	1.78	1.79	1.78	1.83	
	V <sub>m</sub> (mL)	1.77	1.76	1.76	1.77	1.79	1.78	1.77
	SD (mL)	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03
	CV%	2.20	1.50	1.70	1.17	2.19	1.59	1.81
右腔	V (mL)	1.76	1.73	1.72	1.72	1.77	1.69	
		1.74	1.76	1.77	1.76	1.69	1.75	
		1.76	1.69	1.73	1.73	1.75	1.71	
		1.71	1.77	1.73	1.73	1.71	1.75	
		1.69	1.77	1.69	1.80	1.71	1.70	
		1.73	1.71	1.74	1.80	1.75	1.69	
		1.76	1.74	1.74	1.75	1.79	1.70	
		1.72	1.69	1.77	1.72	1.80	1.78	
		1.79	1.69	1.72	1.78	1.76	1.73	
		1.72	1.73	1.71	1.75	1.76	1.76	
	V <sub>m</sub> (mL)	1.74	1.73	1.73	1.75	1.75	1.73	1.74
	SD (mL)	0.03	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03
	CV%	1.71	1.87	1.44	1.75	2.04	1.88	1.82

**例 2：双腔室微量流量计的测量结果****附录 F 常见有机物理论沼气产量及组成含量（在理论上假设底物完全转化为生物气）**

物料类型	理论沼气产量 NL/kg VS	沼气中 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 理论成分含量（%）	
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
碳水化合物	750	50	50
脂肪	1390	72	28
蛋白质	793	50	50

## 附录 G 典型的气体形成曲线形状



图中的净生物气产量是试验中底物产生的生物气与接种物产生的生物气之间的差值。

图 6：典型气体形成曲线形状

## 附录 H 降解动力学的定性特征

在生物气反应器中固体底物的降解通常遵循一级反应。底物可能由几个具有不同降解常数的组分组成。可溶性底物如甘油或葡萄糖的降解可以用 Monod 动力学描述，必要时可以通过抑制项来扩展。在生物气反应器中形成额外相的疏水性底物（例如脂肪和油）的降解，可以用物质运输方法来描述。由于疏水性底物的溶解度通常非常低，可溶部分的后续降解可以用一级反应来描述。平衡浓度应显著低于 Monod 常数。如果气体形成动力学受到发酵罐中物质运输的限制，那么由于关键参数“物质运输系数”取决于反应器而不是底物，因此无法外推到大规模工艺。

下面展示了最常见的动力学公式。方程（H1）模拟了一级反应，方程（H2）模拟了 Monod 动力学，方程（H3）模拟了物质运输限制：

$$\frac{ds}{dt} = K \cdot s \quad (\text{H1})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{x}{Y_{xs}} \cdot \mu_{\max} \cdot \frac{s}{s + K_S} \quad (\text{H2})$$

$$\frac{ds}{dt} = k_1 a \cdot (s^* - \bar{s}) = -K \cdot \bar{s}; \quad s \geq s^* \quad (\text{H3})$$

式中：

$s$  表示底物质量分数，单位为千克每吨 (kg/t)

$K$  表示反应常数，单位为每天 ( $\text{d}^{-1}$ )

$x$  表示生物量分数，单位为千克每吨 (kg/t)

$Y_{xs}$  表示产率系数（大约 3%到 5%），单位为百分比(%)

$\mu_{\max}$  表示最大比生长速率，单位为每天 ( $\text{d}^{-1}$ )

$K_S$  表示 Monod 常数（底物质量分数在半最大降解速度发生时的值），单位为千克每吨 (kg/t)

$k_1 a$  表示特定液相物质运输系数，单位为每天 ( $\text{d}^{-1}$ )

$s^*$  表示疏水性底物在水中的平衡质量分数，单位为千克每吨 (kg/t)

$\bar{s}$  表示水中溶解底物的质量分数，单位为千克每吨 (kg/t)

应首先根据气体形成曲线和底物的特性选择正确的动力学模型。附录 G 显示了不同的降解曲线。