

夏挺,陆居浩,李森,等. 畜禽粪便固态厌氧发酵产酸产气特性研究[J]. 江苏农业科学,2017,45(1):240-243.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.01.066

畜禽粪便固态厌氧发酵产酸产气特性研究

夏挺,陆居浩,李森,谷士艳,赵玲

(沈阳农业大学工程学院,辽宁沈阳 110866)

摘要:以猪粪、牛粪和鸡粪3种典型畜禽粪便为原料,采用总固体(TS)质量分数为20%的厌氧发酵工艺,以pH值、挥发酸(VFA)含量、日产气量、累积产气量、CH₄含量及H₂S含量为考察指标,在中温(37±1)℃条件下考察畜禽粪便固态厌氧发酵产VFA和沼气的情况。结果表明:在发酵周期内,猪粪、牛粪和鸡粪厌氧发酵的累积产气量分别为23 155、25 480、13 025 mL;TS产气率分别为0.328、0.365、0.231 m³/kg;沼气中CH₄平均含量牛粪组>猪粪组>鸡粪组,猪粪厌氧发酵产甲烷含量最稳定;H₂S平均含量猪粪组<牛粪组<鸡粪组,鸡粪发酵过程中臭味较重;pH值与VFA含量呈负相关,乙酸占VFA总量的60%~70%,各试验组基本处在适宜厌氧发酵pH值范围内。

关键词:畜禽粪便;固态厌氧发酵;挥发酸;沼气

中图分类号: S216.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)01-0240-03

随着我国畜牧业的不断发展,畜禽粪便的排放量大量增加。大量的粪便如果不加以处理,不仅浪费了大量的资源,而且给环境带来了危害^[1]。预计在2020年,我国的畜禽粪便污染物将达到2.98亿t,相比2010年增长26.9%^[2]。厌氧发酵产沼气可以有效处理这些粪便,将其变废为宝生产可再生能源。厌氧发酵可以分为传统的液态厌氧发酵和固态厌氧发酵^[3]。固态发酵是指发酵物的总固体(TS)含量大约在20%或更高的情况下在厌氧条件下进行发酵^[4]。它是以秸秆、生活垃圾和畜禽粪便等固体有机废弃物为原料,利用厌氧微生物发酵产生沼气,在没有或几乎没有自由流动水以及无氧的条件下,是一种新生的废物循环利用方法^[5]。厌氧发酵的适宜温度段为30~35℃(中温)和50~55℃(高温)。温度过低会抑制微生物生长,降低反应物利用率和生物气产量;而温度过高,易导致氨氮积累抑制产甲烷菌生长,甲烷产量降低^[6]。相对液态厌氧发酵,固态厌氧发酵具有负荷大、节约能耗、沼渣沼液浓度高、数量少、容易利用等优点,近年受到了广泛关注^[7]。李想等对固态厌氧发酵的工艺条件、技术概况、产气和造肥效果进行研究,认为固态厌氧发酵是资源化利用的新方向^[8]。通过对玉米秸秆固态厌氧发酵研究,提出合理的预处理方法及沼渣利用的方案^[9]。李裕荣等对发酵物的养分变化动态进行了研究^[10]。迄今在欧洲,固态厌氧发酵处理总固废量的10%,达430万t,超过液态发酵规模,产沼气超过167亿m³。固态厌氧发酵技术在发展中国家推广应用潜力巨大^[11]。试验以猪粪、牛粪和鸡粪3种典型畜禽粪便为原料,采用总固体(TS)质量分数为20%的厌氧发酵工艺,

在中温条件下,研究其厌氧发酵过程中产挥发酸和沼气的特性,以期为畜禽粪便固态厌氧发酵的工程化应用提供技术支撑。

1 材料与方 法

试验于2015年3—9月在沈阳农业大学能源基地实验室中进行。

1.1 试验材料

发酵的原料是鸡粪、猪粪、牛粪,分别取自沈阳近郊的养殖户。接种物:取自沈阳市近郊某户用沼气池的污泥。

表1 供试材料主要理化性质

原料	VS (TS,%)	TS (%)	碳素含量 (%)	氮素含量 (%)
接种物	62.5	18.2	7.30	0.29
猪粪	78.0	22.1	9.33	0.62
鸡粪	68.5	27.5	9.91	0.84
牛粪	72.9	23.5	8.76	0.36

1.2 装置

本试验发酵瓶和集气瓶都是采用1 000 mL的玻璃广口瓶,集水瓶是采用1 000 mL的细口瓶,发酵瓶上单孔插入玻璃管至橡胶塞底部料液面以上,并用乳胶管连接至集气装置的短管顶端。集气瓶由1个打有双孔的橡胶塞密封,瓶内注满水。橡胶塞的其中1个孔插入玻璃短管至橡胶塞底部,液面以上,用来连接反应器接出的乳胶管,另一个孔插入玻璃长管没过液面至瓶底,用乳胶管连接长管至集水装置细口瓶中,产生的气体经由集气装置的短管压入装满水的广口瓶中,压力将广口瓶中的水经由长管压出到细口瓶内,则测量细口瓶中水的体积即为气体体积。

1.3 试验方法

1.3.1 预处理 采用堆沤的处理方法,将新鲜猪粪、牛粪、鸡粪碾碎,去除其中杂质放置于1 L发酵瓶内盖上纱布,置于阴凉处自然发酵7 d。

收稿日期:2016-05-18

基金项目:农业部农村沼气科技支撑项目(编号:2010121);辽宁省自然科学基金(编号:201302119)。

作者简介:夏挺(1992—),男,安徽合肥人,硕士研究生,从事农业生物环境与能源工程研究。E-mail:hfxiating@163.com。

通信作者:赵玲,辽宁本溪人,副教授,硕士生导师,主要从事生物质能工程研究。E-mail:syzling@163.com。

1.3.2 产气阶段 在1 L的发酵罐中分别放入预处理后的猪粪300 g、牛粪300 g、鸡粪300 g。按每种发酵底物干物质的20%添加接种物,分别加入109、116、136 g的接种物,将料液配制成TS为20%的发酵浓度,pH值自然。将发酵装置放入水浴锅中,发酵温度恒定为 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$,连续发酵56 d。试验过程中每天09:00和17:00测产气量、 CH_4 和 H_2S 含量,每2 d检测发酵底物pH值和VFA含量,发酵结束后将残留物充分混匀,进行TS、VS数据的测定。

1.4 测定方法

挥发性脂肪酸用反向液相色谱法^[12]测定,使用的液相色谱仪为安捷伦1260型,色谱柱型号为 C_{18} ;总固体(TS)通过 105°C 的烘干法测定;挥发性固体(VS)采用 550°C 的灼烧法测定;pH值利用pH值S-25型pH值计测定;日产气量通过排水集气法测定; CH_4 和 H_2S 含量测定由BIOGAS分析仪完成。运用Microsoft Excel进行数据处理分析。

2 结果与分析

2.1 不同畜禽粪便固态厌氧发酵日产气量和累积产气量变化

3组不同畜禽粪便日产气量的情况见图1,累积产气量的情况见图2。

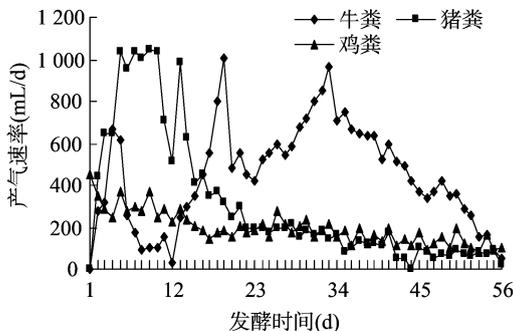


图1 不同畜禽粪便厌氧发酵的产气率

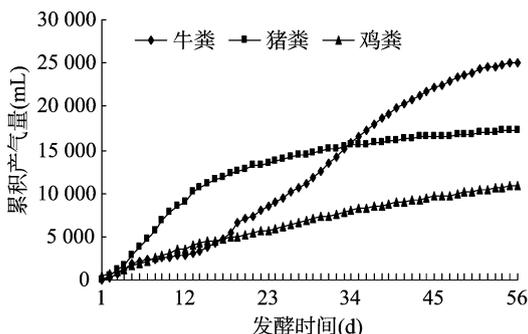


图2 不同畜禽粪便厌氧发酵的累积产气量

由图1可以看出,牛粪组和猪粪组厌氧发酵日产气量均为先增加后减少,而鸡粪组则是开始时日产气量比较大,后来逐渐减小,主要由于开始时营养物质比较充分,后期C/N降低,使得多余的氮素被分解成无机氮而释放出氨,抑制了产气。牛粪组日产气量逐渐增加,在25 d时达到最大值1 010 mL/d,分析原因可能是牛粪反应初期pH值较低,抑制甲烷的产生。猪粪组在8 d时日产气量达到最大值1 050 mL/d,可能是因为微生物接种到一个新的底物中,有一

个延滞期,在接种的前几天微生物将主要进行有机物的液化,所以产气量逐渐增加;而鸡粪组产气状况不是很理想,后期逐渐减少,鸡粪组所提供的环境pH值低,产气受抑制。由图2可以看出,在整个固态厌氧发酵过程中,3组粪便的累积产气量以牛粪最高,为25 480 mL,猪粪次之,为23 155 mL,鸡粪最低为13 025 mL,由图2可以看出3个发酵组累积产气量不断增加,但增速和总量均不相同,过高或过低的C/N会影响其产气速率,其固态发酵产气量也不同。

2.2 各组粪便发酵底物中乙酸含量、VFA总量和pH值的变化

各组粪便的乙酸含量变化见图3,VFA总量的变化见图4,pH值的变化见图5。

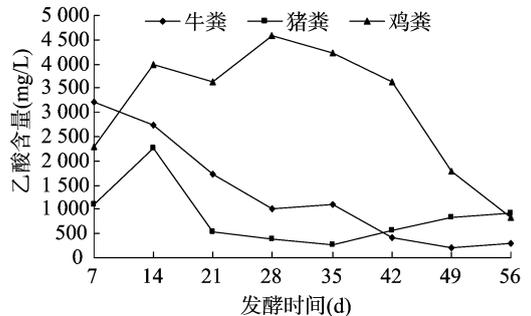


图3 不同畜禽粪便厌氧发酵底物乙酸含量变化

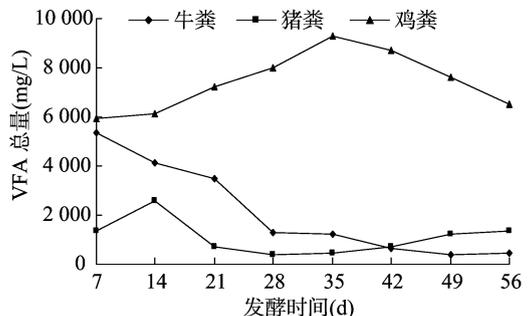


图4 不同畜禽粪便厌氧发酵底物VFA总量变化

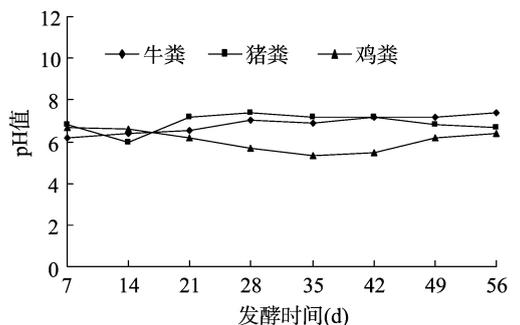


图5 不同畜禽粪便厌氧发酵底物pH值变化

由图3、图4、图5可以看出,猪粪组在发酵初期VFA总量为1 380 mg/L,乙酸含量为1 104 mg/L,pH值为6.8,VFA总量为先上升下降最后升高,在14 d时达到最高值2 576 mg/L,乙酸含量为2 253 mg/L,发酵末期VFA总量达到1 380 mg/L,乙酸含量为924 mg/L。pH值在前28 d呈先降低后增高再平稳降低的趋势,发酵末期时pH值为6.7;牛

粪组发酵初期 VFA 总量高达 5 340 mg/L, 乙酸含量为 3 208 mg/L, pH 值为 6.2, 牛粪随着反应的进行 VFA 总量呈递减趋势, 逐渐下降至反应结束, 发酵末期 VFA 总量为 450 mg/L, 乙酸含量为 310 mg/L, 其 pH 值呈上升趋势, 至发酵 56 d 时, pH 值为 7.4; 鸡粪组在反应初期 VFA 总量为 5 940 mg/L, 乙酸含量为 2 300 mg/L, pH 值为 6.7, 随着发酵的进行 VFA 总量先升高, 直至反应 35 d 时达到最高值 (9 300 mg/L), 乙酸含量为 4 235 mg/L, 而后逐渐呈下降趋势, 在反应结束时 VFA 总量为 6 510 mg/L, 乙酸含量为 830 mg/L, 其 pH 值先下降后升高, 在 35 d 达到最小值 5.3, 反应结束时为 6.4; 从整体分析可以看出, VFA 总量和 pH 值呈负相关, 乙酸含量约占 VFA 总量的 60% ~ 70%, 由于甲烷菌对 pH 值较为敏感, 适宜的 pH 值范围为 6.8 ~ 7.8。本试验过程中, 鸡粪组 pH 值过低, 甲烷菌活性被抑制, 产气量低。

2.3 各粪便组厌氧发酵所产沼气中 H₂S 含量变化

各粪便组厌氧发酵 H₂S 含量的变化见图 6。

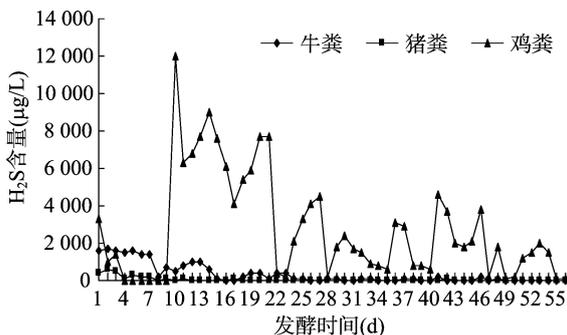


图6 不同粪便产沼气中 H₂S 含量变化

由图 6 可以看出, 猪粪组 H₂S 含量在发酵初期先升高至 640 µg/L 后, 急剧下降呈波动状态, 在反应后期 H₂S 含量几乎趋近于零; 牛粪中 H₂S 含量整体趋势相同, 均逐渐减少有一定幅度波动, 到反应末期 H₂S 含量微乎其微。在发酵的前 10 d, H₂S 含量较高, 而后 H₂S 含量均急剧下降至零, 呈小幅度波动状态。由图 6 可以看出鸡粪组 H₂S 含量在前 5 d 逐渐下降至零, 而后急剧上升至 11 987 µg/L, 呈波动减小的趋势。H₂S 平均含量猪粪组 < 牛粪组 < 鸡粪组, 鸡粪发酵过程中臭味较重。

2.4 各粪便组厌氧发酵所产沼气中甲烷含量变化

各处理组厌氧发酵所产沼气中甲烷含量的变化见图 7。

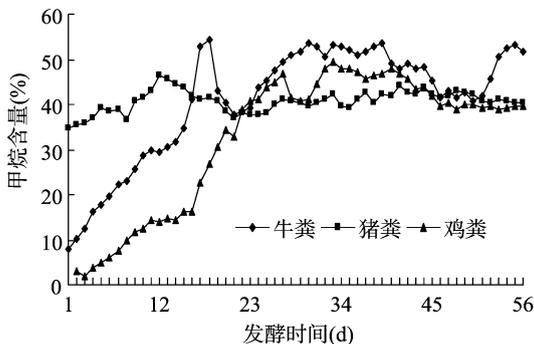


图7 不同粪便的产沼气中 CH₄ 含量变化

由图 7 可以看出, 在 3 组试验厌氧发酵过程中, 所产气体中甲烷含量随着发酵的进行逐渐增加, 猪粪组变化幅度较小,

在 12 d 时达到最大值 46.5%, 说明猪粪发酵分解快。而后甲烷含量急剧下降到 36.8%, 在中后期有 1 个小高峰之后猪粪组平稳波动, 在 39% ~ 45% 之间浮动。牛粪组所产气体中的甲烷含量随着发酵时间的延长呈显著升高的趋势, 达到 1 个峰值后急剧下降而后缓慢上升达到另一个峰值呈平稳波动, 在 41% ~ 55% 之间浮动, 最高甲烷含量为 54.2%。鸡粪组从发酵初期开始甲烷含量逐渐增加直至达到峰值后, 呈平稳波动状态, 在 40% ~ 56% 之间浮动。综合分析, 当产气速率处于稳定时, 在生物气体中甲烷百分含量此时也随之快速升高, 主要是因为厌氧发酵初期, 仍处于水解酸化阶段, 产生的生物气体中, 主要以 CO₂ 为主, 所以甲烷含量低, 但随着反应的进行, 进入产气阶段, 甲烷百分含量逐渐升高, 产气高峰期过后, 产气速率开始下降时, 同期甲烷百分含量仍然在缓慢升高。沼气中 CH₄ 平均含量牛粪组 > 猪粪组 > 鸡粪组, 猪粪厌氧发酵产甲烷含量最稳定。

2.5 各粪便组厌氧发酵 TS 与 VS 的去除率

厌氧消化通过微生物降解有机物产生沼气, 因此随着沼气的产生, TS 与 VS 含量逐渐减少, 表 2 为厌氧消化反应前后 TS 与 VS 去除率。牛粪、猪粪、鸡粪厌氧发酵的 TS 产气率分别为 0.365、0.328、0.231 m³/kg; 牛粪、猪粪、鸡粪厌氧发酵 TS 去除率分别为 43.6%、44.5%、35.2%, VS 去除率分别为 41.5%、42.3%、32.7%。

表2 各组粪便厌氧发酵 TS 与 VS 去除率

原料	VS 去除率 (%)	TS 去除率 (%)
牛粪组	41.5	43.6
猪粪组	42.3	44.5
鸡粪组	32.7	35.2

3 讨论与结论

畜禽粪便厌氧固态发酵试验中, 牛粪组的产气速率最高, 其次是猪粪组, 鸡粪组最低, 产气速率都是先增大后减小。牛粪组的累积产气量最高, 为 25 480 mL, 其次为猪粪组 (23 155 mL), 鸡粪组启动最慢, 产气量最少, 为 13 025 mL。

牛粪、猪粪、鸡粪厌氧发酵的 TS 产气率分别为 0.365、0.328、0.231 m³/kg; 牛粪、猪粪、鸡粪厌氧发酵 TS 去除率分别为 43.6%、44.5%、35.2%, VS 去除率分别为 41.5%、42.3%、32.7%。

pH 值与 VFA 含量对固态厌氧发酵也有着很大的影响, 通过试验分析比较发现 pH 值与 VFA 含量呈负相关, 且乙酸的含量占 VFA 总量的 60% ~ 70%, pH 值和 VFA 的含量过大或者过小都不利于产气, 随着发酵的进行 VFA 在波动中减少, pH 值在波动中增大。

不同畜禽粪便厌氧发酵所产沼气中甲烷含量变化趋势大体上相似, 在发酵初期由低到高逐渐增加, 之后趋于平稳, 其中牛粪所产的甲烷含量高于猪粪和鸡粪。3 组粪便中 H₂S 含量呈下降趋势, 鸡粪 H₂S 含量较高。

参考文献:

- [1] 李强, 曲浩丽, 承磊, 等. 沼气干发酵技术研究进展[J]. 中国沼气, 2010, 28(5): 10-14.

李倩,胡廷尖,刘士力,等. 循环水养殖系统中3种生物填料对水质的净化作用[J]. 江苏农业科学,2017,45(1):243-245.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.01.067

循环水养殖系统中3种生物填料对水质的净化作用

李倩,胡廷尖,刘士力,辛建美,王雨辰,周志明

(浙江省淡水水产研究所/农业部淡水渔业健康养殖重点实验室,浙江湖州 313001)

摘要:为了研究生物填料在循环水养殖系统中的应用,在室内构建罗氏沼虾循环水养殖系统,研究3种类型的生物填料对水质的净化作用。结果表明,3种生物填料(聚乙烯小球 M_1 、陶瓷环 M_2 、弹性毛刷 M_3)构成的生物滤池对养殖水体总氮(TN)、总磷(TP)、氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、亚硝态氮($\text{NO}_2\text{-N}$)、化学需氧量(COD_{m})均有不同程度的去除效果,其中 M_3 对TN、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均清除率分别为17.81%、17.36%、18.04%,明显高于其他2种填料, M_2 对 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的平均清除率为19.28%,明显高于 M_1 和 M_3 ,3种填料对 COD_{m} 的平均清除率差异不明显。由结果可知,弹性毛刷填料对循环水养殖水质有较好的净化作用,是较为实用的生物填料。

关键词:循环水系统;生物填料;生物膜;水质净化

中图分类号: X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)01-0243-03

随着养殖方式的转变和养殖模式的升级,循环水养殖以其节能减排、耗水量少、养殖密度高、资源利用率高等优点逐渐成为养殖业的发展趋势。在循环水养殖系统中,水处理对整个系统的顺畅运行和养殖对象的健康生长有重要的保障作用。在水处理方法中,生物处理法日渐受到人们的关注,特别是生物膜法处理养殖尾水。生物膜由微生物附着于载体上而形成,因产生污泥少、抗冲击、无二次污染、管理方便等特点而广泛应用于循环水养殖系统水处理单元中^[1-4]。填料是生物膜附着生长的载体,其材质、结构、比表面积对生物膜的性能有重要影响,国内外许多学者对生物膜的快速挂膜、污染物去除、硝化性能等方面进行了研究^[5-7]。

本研究选取生产实践中常用的3种生物填料作为研究对象,室内模拟构建循环水养殖系统,对不同材质、不同形状的3种填料挂膜情况进行研究,评估3种填料对水质的净化效果,以期研究不同类型生物填料处理水质效果提供科学依据。同时,也为循环水养殖系统中生物填料的选择及生物膜培养提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试验设计

循环水养殖系统由养殖池、沉淀池、生物滤池3部分构成,在沉淀池和生物滤池内各安装1个小型水泵构成内循环。养殖池、沉淀池、生物滤池分别由有效体积为150、120、100 L的聚氯乙烯(PVC)水族箱构成,生物滤池内依次放置 M_1 (聚乙烯球)、 M_2 (陶瓷环)、 M_3 (弹性毛刷)不同类型的生物填料,见图1。养殖池内放网片,养殖对象为罗氏沼虾,放养密度为40尾/箱,平均体质量(28.4 ± 0.89)g。

试验水温(24 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,将外塘养殖水泵入生物滤池内,初始水质指标如下:pH值7.4,总氮(TN)含量3.62 mg/L,总磷(TP)含量0.084 mg/L,亚硝态氮($\text{NO}_2\text{-N}$)含量0.026 mg/L,

收稿日期:2015-11-11

基金项目:浙江省重点科技创新团队计划项目(编号:2011R50029);

浙江省重大科技专项重点农业项目(编号:2013C02009)。

作者简介:李倩(1984—),女,陕西华县人,硕士,工程师,主要从事鱼类繁殖及水处理的研究。E-mail:2008feelkaka@sina.com。

通信作者:周志明,教授级高级工程师,主要从事鱼虾类繁育研发工作。E-mail:zjhz-zzz@163.com。

[2]仇焕广,廖绍攀,井月,等. 我国畜禽粪便污染的区域差异与发展趋势分析[J]. 环境科学,2013,34(7):2766-2774.

[3]冯磊,李润东. 牛粪单级干发酵产气中试研究[J]. 农业环境科学学报,2011,30(11):2374-2378.

[4]朱圣权,张衍林,张文倩,等. 厌氧干发酵技术研究进展[J]. 可再生能源,2009,27(2):46-51.

[5]Guendouz J, Buffiere P, Cacho J, et al. Dry anaerobic digestion in batch mode: Design and operation of a laboratory-scale, completely mixed reactor[J]. Waste Management, 2010, 30(10):1768-1771.

[6]Briski F, Vukovic M, Papa K, et al. Modelling of composting of food waste in a column reactor[J]. Chemical Papers, 2007, 61(1):24-29.

[7]刘刚金,邓良伟,陈子爱,等. 常温条件下猪粪干发酵的启动[J].

中国沼气,2013,31(3):18-22.

[8]李想,赵立欣,韩捷,等. 农业废弃物资源化利用新方向——沼气干发酵技术[J]. 中国沼气,2006,24(4):23-27.

[9]赵玲. 生物预处理玉米秸秆厌氧干发酵特性及沼渣基质利用的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2011.

[10]李裕荣,刘永霞,赵泽英,等. 畜禽粪便厌氧发酵的产气特点及其发酵物养分的变化动态[J]. 西南农业学报,2012,25(6):2305-2310.

[11]张光义,李望良,张聚伟,等. 固态厌氧发酵生产沼气技术基础研究与应用进展[J]. 高校化学工程学报,2014,28(1):1-14.

[12]孙绪顺,褚春风,李春杰. 反相高效液相色谱测定厌氧反应上清液中挥发性脂肪酸[J]. 净水技术,2009,28(5):64-66.