

有机负荷对鸡粪厌氧发酵产气特性及其动力学的影响

傅国志^{1,2}, 马宗虎^{1,2}, 廖子文³ (1. 中国华电科工集团有限公司, 北京 100160; 2. 国家能源生物燃气高效制备及综合利用技术研发(实验)中心, 北京 100160; 3. 湖北华电龙感湖沼气发电有限公司, 湖北黄冈 435500)

摘要 [目的]研究有机负荷对鸡粪厌氧发酵过程中产气特性及其产气动力学的影响。[方法]在中温条件(37±1)℃下采用半连续搅拌反应器(CSTR)进行研究。[结果]有机负荷为2.5~5.3 gVS/(L·d)时, 厌氧消化系统中氨氮浓度低于6.7 g/L, 沼气最大容积产气率为2.58 L/L; 同时有机酸浓度也处于较低范围。然而, 当有机负荷提高到6.0 gVS/(L·d)时, 氨氮浓度升高到6.7 g/L时引起了乙酸(>7 000 mg/L)和丙酸(>1 900 mg/L)的快速累积, 沼气容积产气率也降低了23.5%。通过基质平衡动力学分析得出, 鸡粪中温厌氧消化的基质转化为沼气($Y_{S/C}$)和甲烷($Y_{S/M}$)的比例系数分别为1.085 7和1.686 1 gVS_{removed}/L_{CH₄}。[结论]该研究可为高氨氮浓度鸡粪沼气工程的稳定运行提供科学依据。

关键词 鸡粪; 厌氧发酵; 有机负荷; 动力学

中图分类号 S216.4 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)27-0080-04

Effect of Organic Loading Rate on Characteristics and Kinetics of Anaerobic Digestion of Chicken Manure

FU Guo-zhi^{1,2}, MA Zong-hu^{1,2}, LIAO Zi-wen³ (1. China Huadian Engineering (Group) Co., Ltd., Beijing 100160; 2. R&D Center for Efficient Production and Comprehensive Utilization of Biobased Gaseous Fuels, Energy Authority, National Development and Reform Committee (BG-Feuls), Beijing 100160; 3. Hubei Huadian Longganhu Biogas Power Generation Co., Ltd., Huanggang, Hubei 435500)

Abstract [Objective] To investigate the effects of organic loading rates (OLRs) on the performance and kinetics of mesophilic anaerobic digestion of chicken manure. [Method] The experiments were carried in a laboratory-scale semi-continuously stirred tank reactor under mid-temperature condition (37±1)℃. [Result] The results indicated that as the OLRs located in the range of 2.5–5.3 gVS/(L·d), the ammonia concentration and volume biogas production rate (VBPR) was less than 6.7 g/L and 2.58 L/L respectively. In addition, no significant volatile fatty acids accumulation was observed during this period. However, as the OLRs raised to 6.0 gVS/(L·d), the ammonia concentration climbed to 6.7 g/L, which caused the VBPR decreased by 23.5%. The high concentration of ammonia also contributed to the sharply accumulation of acetate (>7 000 mg/L) and propionate (>1 900 mg/L). According to the substrate balance model, the conversion coefficient of substrate into biogas ($Y_{S/C}$) and methane ($Y_{S/M}$) was 1.085 7 gVS_{removed}/L biogas and 1.686 1 gVS_{removed}/L CH₄ respectively. [Conclusion] This study can provide scientific basis for stable operation of chicken manure biogas project with high concentration of ammonia nitrogen.

Key words Chicken manure; Anaerobic digestion; Organic loading rate; Kinetics

随着我国畜牧业集约化和规模化的迅速发展, 畜禽粪便产生量巨大。据报道, 2016年我国蛋鸡存栏约14.5亿只/a, 肉鸡年出栏约90亿只/a, 鸡粪年产量约1.4亿t/a^[1]。鸡粪养分含量高, 且有易生化降解的特性; 养殖场产生的粪污若得不到及时有效的无害化处理, 不仅会对牧场周边的水体、土壤造成污染, 同时其堆放过程中产生的恶臭气体也会对周边的生态环境造成影响, 进一步影响人类身体健康。为了减少其对环境的影响, 将粪便进行资源化处理的沼气厌氧发酵技术得到了广泛的应用^[2]。

由于鸡粪中蛋白质含量高, 使得鸡粪的碳氮比(C/N=8~10)明显低于厌氧消化过程中微生物所需要的正常值(20~30)^[3]。低的C/N会导致厌氧消化系统出现氨氮抑制的风险。在厌氧消化过程中参与的微生物主要分为水解产酸菌、同型产乙酸菌和产甲烷菌^[4-5]。不同的微生物种群对氨氮的抑制性不同。一般认为, 嗜乙酸产甲烷菌比嗜氢产甲烷菌对氨氮更敏感^[6-7]。Koster等^[8]研究指出, 在氨氮浓度大于1 700 mg/L时, 氨氮对嗜乙酸产甲烷菌的毒性强于嗜氢产甲烷菌。

厌氧消化体系中高浓度的氨氮不仅会抑制产甲烷菌的活性, 还会导致体系中挥发性脂肪酸的积累^[9-10]。Krylova等^[11]研究指出, 当氨氮浓度为8 000 mg/L时, 甲烷产量降低

了80%~90%; Niu等^[12]研究表明, 当氨氮浓度从5 000 mg/L提高到10 000 mg/L时, 沼气产量从400 mL/gVS降低到300 mL/gVS, COD转化率也降低20%, 同时挥发性有机酸浓度累积到15 000 mg/L; 但氨氮浓度提高到16 000 mg/L时, 整个厌氧消化系统被完全抑制。学者通过批次试验研究了氨氮对厌氧消化的影响, 但是针对不同有机负荷和不同氨氮浓度条件下鸡粪的半连续发酵过程的运行特性及其动力学的研究相对较少。笔者围绕不同有机负荷对鸡粪厌氧发酵效果及动力学的影响进行了研究, 以期能为高氨氮浓度的鸡粪沼气工程的稳定运行提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 鸡粪及污泥特性 发酵原料取自北京某大型养鸡场, 取回的鸡粪首先拣去鸡毛、石子等杂物, 自然晒干后用高速粉碎机(ks613640, 北京)粉碎至粒径小于2 mm, 装袋备用。接种污泥: 取自实验室牛粪中温厌氧发酵剩余物, 加水适当稀释至试验接种所需体积, 中温驯化14 d至不再产气后用作启动接种物。鸡粪和接种污泥的理化指标见表1。

1.2 试验装置及操作 试验采用1个总体积为15 L、有效体积均为10 L的CSTR反应器, 发酵工艺采用中温(37±1)℃单相半连续厌氧发酵, 装置如图1所示^[13]。具体试验过程: 反应器启动时接种10 L驯化后的污泥, 每天进行1次进出料操作; 反应器的水力停留时间设定为20 d, 有机负荷分别为2.5、3.5、4.0、4.6、5.3和6.0 gVS/(L·d)。发酵罐设定24 h恒定搅拌, 转速为100 r/min。

基金项目 中国华电集团公司重点科技项目(CHDKJ17-01-21)。

作者简介 傅国志(1985—), 男, 内蒙古赤峰人, 工程师, 硕士, 从事农业有机废弃物的资源化利用研究。

收稿日期 2017-07-14

表 1 鸡粪及接种污泥的特性

Table 1 Characteristics of cattle manure and sludge inoculum

%

原料 Raw material	总固体(TS) 质量分数 Total solid mass fraction	挥发性固体 (VS) 质量分数 Volatile solids mass fraction	C 质量分数 C mass fraction	N 质量分数 N mass fraction	纤维素质量 分数 Cellulose mass fraction	半纤维素 质量分数 Hemicellulose mass fraction	木质素质 量分数 Lignin mass fraction
鸡粪 Chicken manure	30.00 ± 0.30	20.90 ± 0.20	33.10 ± 0.20	4.90 ± 0.10	18.16	27.98	3.30
接种污泥 Inoculated sludge	2.20 ± 0.40	1.60 ± 0.20					

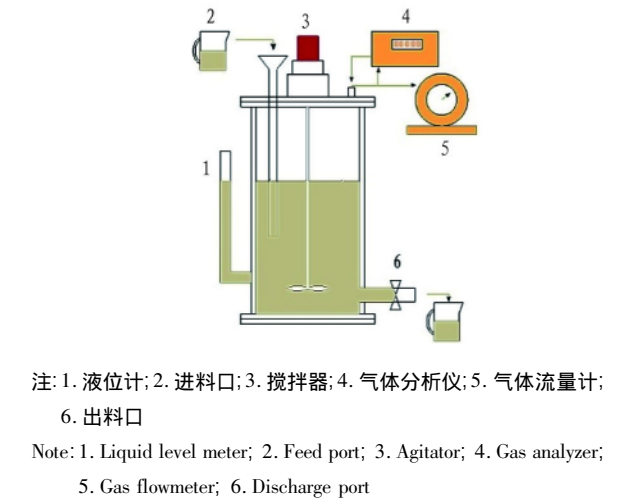


图 1 CSTR 厌氧发酵装置

Fig. 1 Setup of CSTR used for experiment

1.3 测定项目与方法 TS 和 VS 质量分数分别采用干燥法和灰化法测定^[14]; pH 采用玻璃电极法(Orion 5 - Star 型 美国) 测定; C、N 含量采用元素分析仪(Vario EL cube 型 德国) 测定; 挥发性脂肪酸(VFA)与总无机碳(TIC)含量采用 Nor-dmann 2 点联合滴定法^[15] 测定(VFA 以乙酸计, 碱度以碳酸钙计); 总氨氮(Total ammonium ,TAN) 含量采用奈氏试剂比色法测定^[16] ,自由氨(Free ammonium ,FAN) 含量可通过式(1) 计算^[17]; 沼气日产量用湿式气体流量计(LML - 1 中国) 测定; 纤维素、半纤维素、木质素含量根据范氏洗涤法采用纤维素分析仪(ANKOM 220i 美国) 测定。

$$FAN = \frac{TAN}{1 + 10(pKa - pH)}$$
$$pKa = 0.09018 + \frac{2729.92}{T + 273.15}$$

(1)

式中, T 为温度($^{\circ}C$)。

2 结果与分析

2.1 有机负荷对沼气产量的影响 产气量是衡量厌氧发酵系统内有机物降解程度的重要指标之一。由图 2 可知,当有机负荷低于 6.0 gVS/(L · d) [2.5 ~ 5.3 gVS/(L · d)] 时,沼气容积产气率随着有机负荷的提高而增大。由图 3 可知,当有机负荷由 2.5 gVS/(L · d) 提高到 5.3 gVS/(L · d) 时,沼气容积产气率从 1.53 L/L 提高到 2.58 L/L。在一个两相厌氧消化系统中,当有机负荷从 1.90 gVS/(L · d) 逐渐提高到 4.67 gVS/(L · d) 时,产甲烷相的沼气容积产气量从 0.86 L/L 提高到 1.99 L/L^[18]。该研究中,在有机负荷为 2.5、3.5、4.0、4.6 和 5.3 gVS/(L · d) 时,鸡粪单位干物质的沼气产量分别为 389.3、346.8、325.4、364.1 和 378.6 mL/gVS。Dalkilic

等^[18] 研究指出,在两相厌氧消化系统中,当有机负荷为 1.90、2.17、2.62、3.42 和 4.67 gVS/(L · d) 时,沼气单位干物质产量分别为 450、554、453、461 和 426 mL/gVS。

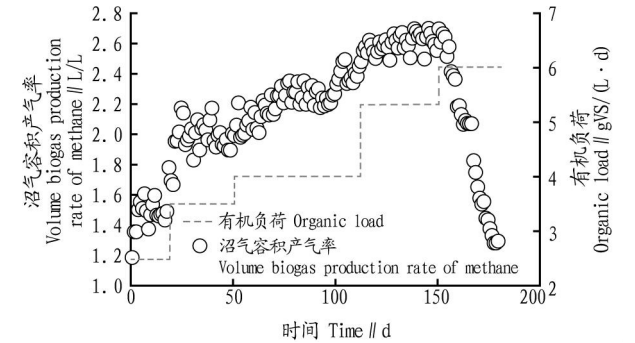


图 2 有机负荷对鸡粪容积产气率的影响

Fig. 2 Effect of organic load on the volume biogas production rate of methane

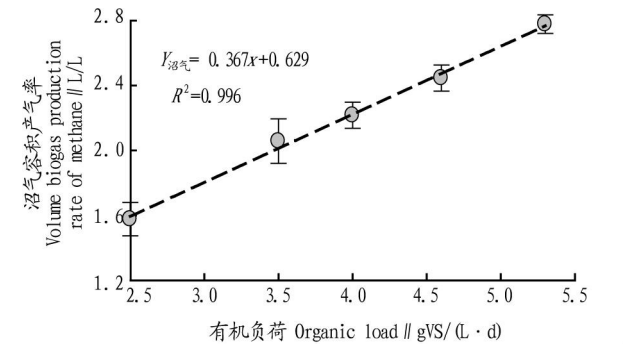


图 3 沼气容积产气率与有机负荷的线性关系

Fig. 3 Linear relationship between volume biogas production rate of methane and organic load

2.2 有机负荷对发酵过程中 pH 和氨氮的影响 pH 和氨氮是反映鸡粪单相厌氧消化过程运行稳定性的关键指标。由图 4 可看出,当有机负荷为 2.5 ~ 5.3 gVS/(L · d) 时, pH 虽有波动(7.90 ~ 8.05),但未表现出明显的下降趋势;这一阶段氨氮浓度逐渐提高,从 4.4 g/L 逐渐提高到了 6.7 g/L(图 5)。这是由于随着有机负荷的提高,单位体积中鸡粪含量增加,导致蛋白质等有机物降解产生的氨氮也随之增加^[13]。结合这一阶段的沼气容积产气率说明,在该研究中 6.7 g/L 的氨氮浓度并未对鸡粪的半连续厌氧消化引起明显的抑制作用。Nie 等^[16] 研究了不同氨氮浓度对发酵液回流的鸡粪厌氧消化系统运行稳定性的影响,结果表明,氨氮浓度低于 6.0 g/L 时,系统运行稳定,且沼气的单位干物质产量约为 350 mL/gVS。Niu 等^[12] 指出,当氨氮浓度低于 5.0 g/L 时,沼气单位干物质产量和 COD 转化率分别为 350 ~ 400 mL/gVS

和 68%。

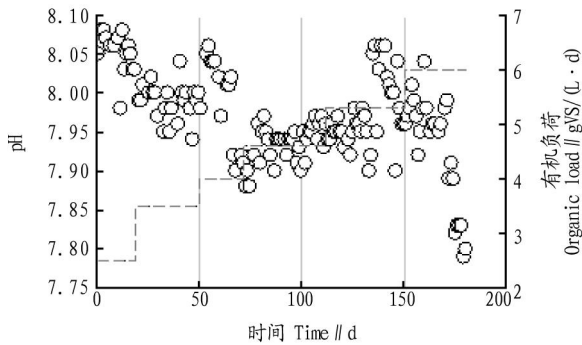


图4 有机负荷对 pH 的影响

Fig.4 Effects of organic loading on pH

然而,当有机负荷提高到 $6.0 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,虽然 pH 仍处于较高的范围(大于 7.75),但与稳定运行阶段相比,却呈现出明显的下降趋势。同时,在高 pH 条件下,氨氮和自由氨浓度分别提高到了 7.1 g/L 和 884.4 mg/L (图 4、5)。低氨氮浓度有利于微生物生长,然而过高的氨氮浓度不仅会影响产甲烷菌活动,同时游离氨容易通过细胞膜对敏感的产甲烷菌细胞造成伤害。如图 2 所示的在有机负荷为 $6.0 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时迅速下降的沼气产量也进一步证实了这一观点。Niu 等^[12] 研究指出,在鸡粪中温厌氧消化系统中,当总氨氮浓度达到 10 g/L 时,沼气产量和 COD 降解率分别降低了 25% 和 71%;然而在鸡粪高温厌氧消化系统中 8 g/L 的总氨氮完全抑制了 TAN 鸡粪的甲烷化反应。Nie 等^[16] 的研究结果也表明 860 mg/L 的自由氨使鸡粪的甲烷产量降低了 36%。

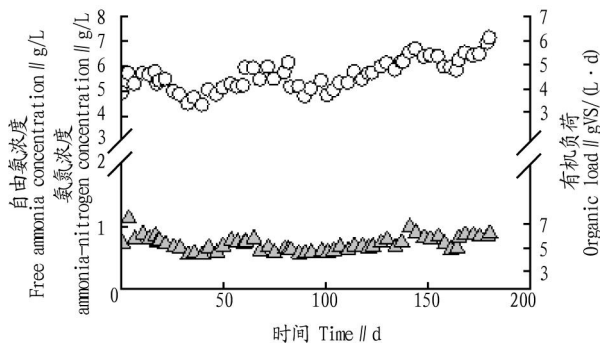


图5 有机负荷对氨氮和自由氨的影响

Fig.5 Effect of organic load on ammonia-nitrogen and free ammonia

2.3 有机负荷对发酵过程中挥发性有机酸的影响 除 pH 和氨氮外,挥发性脂肪酸的含量变化也是反映厌氧发酵过程稳定性的重要指标。图 6 反映了鸡粪中温厌氧消化过程中挥发性脂肪酸随有机负荷的变化趋势。由图 6 可知,当有机负荷低于 $4.6 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,各挥发性有机酸均处于较低的水平,未呈现出累积的趋势,这表明在相对较低的发酵负荷 $[2.5 \sim 4.6 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})]$ 条件下,挥发性有机酸可有效地转化成沼气。然而,当有机负荷逐渐升高至 $5.3 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,乙酸和异戊酸浓度呈现上升趋势,分别达到 5400 和 382 mg/L ;乙酸和异戊酸的上升趋势可能是由于在产乙酸菌的作用下更多的有机酸转化为乙酸的同时异构酸降解缓慢

造成的^[19]。当有机负荷提高到 $6.0 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸和异戊酸的浓度迅速上升,最大累积量分别为 7000 、 1976 、 248 、 405 和 539 mg/L 。因为产甲烷菌对氨氮的毒性比产酸菌更为敏感,因此高负荷条件下,高浓度的氨氮严重抑制了产甲烷菌的活性,降低了有机酸甲烷化的转化率,进一步导致了有机酸的累积^[20]。Niu 等^[12] 研究指出, 10 g/L 总氨氮导致鸡粪中温厌氧消化系统的严重酸化,总挥发性有机酸浓度高达 15000 mg/L 。

2.4 基质衡算模型 运用动力学模型分析厌氧消化过程,能更好地描述和预测厌氧消化系统的基质产气率、系统运行稳定性等,对于反应器的运行工艺优化及过程控制具有重要的指导意义。固体有机废弃物厌氧消化时,其 COD 的测定具有一定局限性,因此该研究中采用 VS 为指标进行物料衡算^[21-22],计算模型为

$$QS_i = QS_e + q_{\text{biogas}} \cdot Y_{S/G} \quad (2)$$

$$QS_i = QS_e + q_{\text{CH}_4} \cdot Y_{S/M} \quad (3)$$

其中 Q 为流量 (L/d); S_i 进料中基质的 VS 浓度 (g/L); S_e 为反应器出料中 VS 的浓度 (g/L); q_{biogas} 为沼气日产量 (L/d); $Y_{S/G}$ 为基质转化为沼气的转化系数,即生成 1 L 沼气所消耗的 VS 量 ($\text{g VS}_{\text{removed}}/\text{L}$); $Y_{S/M}$ 为基质转化为甲烷的转化系数,即生成 1 L 甲烷所消耗的 VS 量 ($\text{g VS}_{\text{removed}}/\text{L}$)。

将式(2)、(3)的两端同时除以反应器的体积 V ,而 V/Q 为反应物料在反应器中的水力停留时间(HRT),即可转化为式(4)、(5):

$$\frac{S_i - S_e}{\text{HRT}} = Y_{S/G} \cdot q_{\text{biogas}} / V \quad (4)$$

$$\frac{S_i - S_e}{\text{HRT}} = Y_{S/M} \cdot q_{\text{CH}_4} / V \quad (5)$$

根据公式(4),以 q_{biogas}/V 为横坐标, $(S_i - S_e)/\text{HRT}$ 为纵坐标进行绘图,斜率即为 $Y_{S/G}$ 。如图 7 所示,鸡粪中温厌氧消化的基质转化为沼气($Y_{S/G}$)和甲烷($Y_{S/M}$)的比例系数分别为 1.0857 和 $1.6861 \text{ gVS}_{\text{removed}}/\text{L}$ 。将 $Y_{S/G}$ 取倒数即可进一步得出基质的单位产甲烷率,经转化计算,鸡粪中温厌氧消化的基质产甲烷率为 $0.593 \text{ L CH}_4/\text{gVS}_{\text{removed}}$ 。根据相同的计算方法,Guo 等^[23] 研究指出,猪粪在中温条件下获得了一个相似的基质产甲烷率 ($0.587 \text{ L CH}_4/\text{gVS}_{\text{removed}}$)。

3 结论

对于以鸡粪为原料的中温半连续厌氧发酵,当有机负荷为 $2.5 \sim 5.3 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,整个厌氧消化系统运行稳定,未出现挥发性有机酸累积的现象,沼气容积产气率高达 2.58 L/L 。然而当有机负荷为 $6.0 \text{ gVS}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时,氨氮浓度逐渐升高到 7.1 g/L ,这进一步导致乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸和异戊酸的浓度迅速上升,最大累积量分别为 7000 、 1976 、 248 、 405 和 539 mg/L 。

基质平衡动力学分析得出,鸡粪中温厌氧消化的基质转化为沼气($Y_{S/G}$)和甲烷($Y_{S/M}$)的比例系数分别为 1.0857 和 $1.6861 \text{ gVS}_{\text{removed}}/\text{L}$ 。根据试验运行特性,建议以鸡粪为主要发酵原料的沼气工程要有效控制发酵负荷低于 5.0 g/L ,避

免高浓度的氨氮对厌氧消化过程产生抑制。

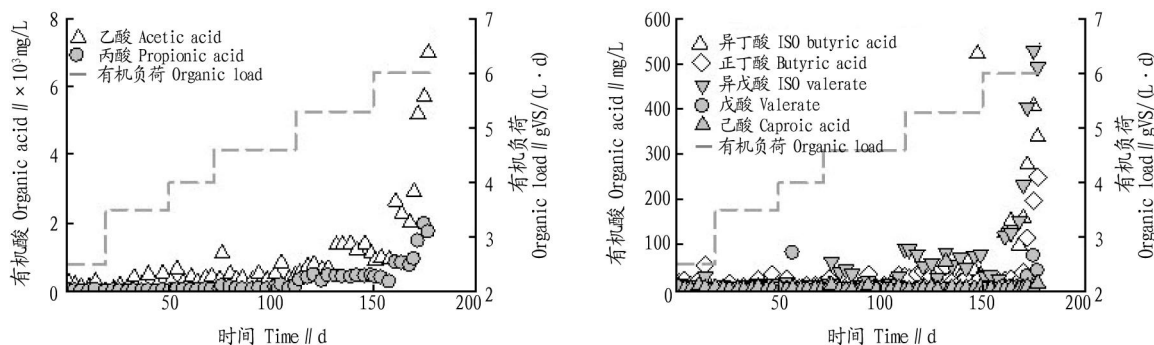


图6 有机负荷对挥发性有机酸的影响

Fig.6 Effect of organic load on the volatile fatty acids

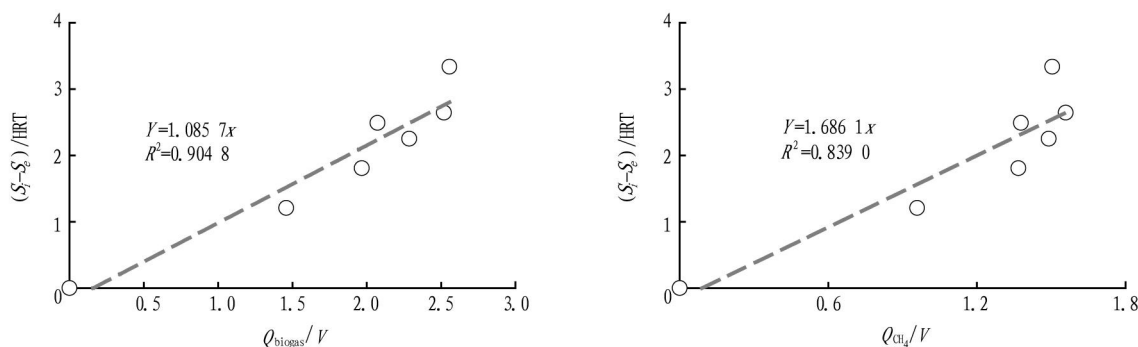


图7 基质去除率与容积产气率的函数关系

Fig.7 Volumetric biogas and methane production rate as a function of substrate removal rate

参考文献

- [1] 陈文生. 鸡粪牛羊饲料化利用研究[J]. 中国畜牧兽医文摘, 2016, 32(9): 231.
- [2] WEILAND P. Biogas production: Current state and perspectives[J]. Applied microbiology and biotechnology 2010 85(4): 849–860.
- [3] BOROWSKI S, DOMANSKI J, WEATHERLEY L. Anaerobic co-digestion of swine and poultry manure with municipal sewage sludge[J]. Waste management 2014 34(2): 513–521.
- [4] GERBER M, SPAN R. An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas[R]. Paris: IGRC 2008: 1–30.
- [5] 高健, 袁海荣, 邵德勋, 等. 鸡粪与 NaOH 预处理麦秸联合厌氧发酵产气性能与协同效果研究[J]. 可再生能源 2012(7): 98–103.
- [6] 卢怡, 尹德升, 张无敌, 等. 牛粪、鸡粪发酵产氢潜力的研究[J]. 可再生能源 2004(2): 37–39.
- [7] ANGELIDAKI I, AHRING B K. Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: The effect of ammonia[J]. Applied microbiology and biotechnology 1993 38(4): 560–564.
- [8] KOSTER I W, LETTINGA G. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge[J]. Agricultural wastes, 1984 9(3): 205–216.
- [9] STRIK D, DOMANOVICH A, HOLUBAR P. A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage[J]. Process biochemistry 2006 41(6): 1235–1238.
- [10] CHEN Y, CHENG J J, CREAMER K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresource technology 2008 99(10): 4044–4064.
- [11] KRYLOVA N I, KHABIBOULLINE R E, NAUMOVA R P, et al. The influence of ammonium and methods for removal during the anaerobic treatment of poultry manure[J]. Journal of chemical technology and biotechnology 1997 70(1): 99–105.
- [12] NIU Q G, QIAO W, QIANG H, et al. Mesophilic methane fermentation of chicken manure at a wide range of ammonia concentration: Stability inhibition and recovery[J]. Bioresource technology 2013 137: 358–367.
- [13] 吴树彪, 郎乾乾, 张万钦, 等. 微量元素对餐厨垃圾厌氧发酵的影响实验[J]. 农业机械学报 2013 44(11): 128–132.
- [14] 贺延龄. 废水厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社 1998.
- [15] RIEGER C, WEILAND P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen[J]. Biogas J 2006 4: 18–20.
- [16] NIE H, JACOBI H F, STRACH K, et al. Mono-fermentation of chicken manure: Ammonia inhibition and recirculation of the digestate[J]. Bioresource technology 2015 178: 238–246.
- [17] ZHANG W Q, LANG Q Q, WU S B, et al. Anaerobic digestion characteristics of pig manures depending on various growth stages and initial substrate concentrations in a scaled pig farm in Southern China[J]. Bioresource technology 2014 156: 63–69.
- [18] DALKILIC K, UGURLU A. Biogas production from chicken manure at different organic loading rates in a mesophilic-thermophilic two stage anaerobic system[J]. Journal of bioscience and bioengineering 2015 120(3): 315–322.
- [19] LIN C Y, CHOU J, LEE Y S. Heavy metal-affected degradation of butyric acid in anaerobic digestion[J]. Bioresource technology 1998 65(1/2): 159–161.
- [20] NIU Q G, QIAO W, QIANG H, et al. Microbial community shifts and biogas conversion computation during steady inhibited and recovered stages of thermophilic methane fermentation on chicken manure with a wide variation of ammonia[J]. Bioresource technology 2013 146(10): 223–233.
- [21] BORJA R, GONZÁLEZ E, RAPOSO F, et al. Kinetic analysis of the psychrophilic anaerobic digestion of wastewater derived from the production of proteins from extracted sunflower flour[J]. Journal of agricultural and food chemistry 2002 50(6): 4628–4633.
- [22] GUO J B, DONG R J, CLEMENS J, et al. Performance evaluation of a completely stirred anaerobic reactor treating pig manure at a low range of mesophilic conditions[J]. Waste management 2013 33(11): 2219–2224.
- [23] GUO J B, DONG R J, CLEMENS J, et al. Kinetics evaluation of a semi-continuously fed anaerobic digester treating pig manure at two mesophilic temperatures[J]. Water research 2013 47(15): 5743–5750.