

牛粪高浓度水解酸化过程丙酸含量的影响因素研究

李文哲, 王忠江, 王丽丽, 刘海庆, 吴志清

(东北农业大学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘要:在室温为 20 ℃的实验室条件下,对牛粪进行了批量式高浓度厌氧发酵,采用二次正交旋转组合设计试验方法,探讨了牛粪水解酸化过程中,温度、料液浓度和停留时间对丙酸含量的影响规律。温度、料液浓度和停留时间的取值范围分别为 25~35 ℃、6%~10%和 2~12 d,利用单因素分析法确定各因素在二次非线性模型中的主次顺序,利用频数分析找出各因素的最佳试验范围。试验分析结果表明,停留时间对丙酸含量的影响最大,温度次之,料液浓度的影响最小。通过频数分析,得出当温度为 30~33 ℃,料液浓度为 8%~10%,停留时间为 10~12 d 时挥发酸中的丙酸含量均高于 23%;当温度为 25~31 ℃、料液浓度为 7%~9%、停留时间为 2~8 d 时挥发酸中的丙酸含量均低于 19%。

关键词:牛粪;高浓度;水解酸化;丙酸含量

中图分类号:X713 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)01-0363-05

Influencing Factors of Propionic Acid Content in the Process of High-Concentration Hydrolysis and Acidogenesis of Cow Manure

LI Wen-zhe, WANG Zhong-jiang, WANG Li-li, LIU Hai-qing, WU Zhi-qing

(School of Engineering, Northeast Agriculture University, Harbin 150030, China)

Abstract:High-concentration anaerobic fermentation of cow manure was investigated using an anaerobic batch reactors under laboratory conditions at 20 ℃. The content of propionic acid was used as response function, and three factors, temperature, the liquor concentration and retention time, were selected as input variables in the process of hydrolysis and acidogenesis of cow manure using a central composite rotation orthogonal experimental design. The temperature, liquor concentration and retention time were 25~35 ℃, 6%~10% and 2~12 d respectively. In the two-time nonlinear model, the principal and secondary order of every parameter was analyzed with single-parameter method. The optimal experimental extent of every parameter was determined through frequency analysis. The results showed that the content of propionic acid was greatly influenced by retention time, the temperature was second to it, and the liquor concentration was the least. The content of propionic acid in volatile acid was more than 23% at 30~33 ℃, the liquor concentration 8%~10% and the retention time 10~12 d, while, it was less than 19% at 25~31 ℃, the liquor concentration 7%~9% and the retention time 2~8 d.

Keywords: cow manure; high concentration; hydrolysis and acidogenesis; propionic acid content

两相厌氧发酵是将厌氧发酵分为产酸相和产甲烷相两步进行,并将产酸相和产甲烷相分别控制在各自最佳的条件下^[1-5],因而具有提高容积负荷率、增加系统的运行稳定性等优点。而产酸相的主要功能是改变基质的可生化性,为产甲烷相提供适宜的基质^[6,7],

因此水解酸化相产生的挥发性脂肪酸种类和含量对后续反应的稳定高效运行至关重要。而常规的产酸相反应器中的微生物均为混合菌种,这些种群间存在生态位的相互补充和重叠,导致它们之间存在种群间的协作与竞争,从而产生不同的酸化产物^[8,9]。这些酸化产物主要由乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和少量乙醇组成。很多研究者^[10-14]认为乙酸、甲酸和氢可以被甲烷菌直接利用,丙酸只有转化为乙酸之后才能被产甲烷菌利用,而丙酸转化为乙酸的过程只有当氢分压较低时才能进行,并且丙酸的转化速率很慢,大量的丙酸产生

收稿日期:2007-02-02

基金项目:国家自然科学基金(50376009);黑龙江省科技攻关(GC03A304,GB06B502);国家十一五科技支撑项目(2006BAD07A10)

作者简介:李文哲(1955—),男,黑龙江人,院长,教授,博士生导师,研究方向为生物质转化与利用。E-mail:liwenzhe9@163.com

往往导致丙酸积累,进而引起厌氧产甲烷反应器内 pH 降低并影响产甲烷细菌活性,所以往往导致产甲烷相因丙酸积累而运行失败,因此丙酸占总挥发性脂肪酸的百分含量多少直接影响到后续的产甲烷相能否稳定运行。但是迄今为止,关于牛粪高浓度水解酸化过程丙酸含量的系统性研究未见报道,所以本文将对这一问题进行探讨。

1 材料与方法

1.1 材料

本试验所用的牛粪取自哈尔滨市完达山奶牛养殖基地,牛饲料的主要成分为青储饲料(玉米秸秆)。新取来的牛粪除去大的纤维后经小型搅碎机粉碎,粉碎时适当添加一定量的水以提高粉碎的质量和速度,粉碎后测定物料的总固体(Total solid)和挥发性固体(Volatile solid),之后将物料放入 4℃冰箱内储存待用。

1.2 试验装置与方法

本试验所采用的试验装置为自制的小型水解酸化反应系统,水浴加热,液体循环搅拌,水解酸化罐是容积为 5 L 的带下口的玻璃瓶,内装 4 L 物料,料液中不添加接种物。此系统简图如图 1 所示。

本试验以温度、料液浓度和停留时间为参数,以丙酸占总挥发酸的比例为指标进行试验研究。因素水平编码表见表 1。试验各组的温度均在设定温度的 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 内波动,各反应器的温度先随室温缓慢下降,当温度低于下限时开始对反应器加热,直至温度升至上限。室温为 20°C ,每组样品做 3 个重复,每天取一次样检测 pH 值,每次取样前摇动发酵罐对其进行搅拌,通过对 pH 值的监测可知在整个发酵过程中 pH 值始终介于 5.5~6.4 之间,并且在整个发酵过程中

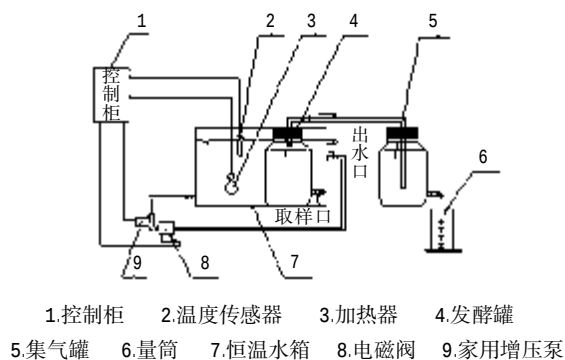


图 1 水解酸化反应系统

Figure 1 Hydrolysis and acidogenesis system

表 1 因素水平编码表

Table 1 Experimental variables & levels

水平	X_1 (温度)/ $^\circ\text{C}$	X_2 (料液浓度)/%	X_3 (停留时间)/d
上星号臂 (+1.682)	35	10	12
上水平 (+1)	33	9.19	10
零水平 (0)	30	8	7
下水平 (-1)	27	6.81	4
下星号臂 (-1.682)	25	6	2

挥发性脂肪酸总量始终在增加,由最初的 $3\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $13\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由此可知在整个发酵过程中发酵物料始终处于水解酸化阶段。

1.3 测试仪器及方法

TS、VS 采用烘干法^[15]测定,料液的 pH 值由 HI9224 便携式酸度计测定。挥发性脂肪酸(VFA)通过安捷伦 GC-6890 型气相色谱仪测定。气相色谱条件:色谱柱为 HP-INNOWax($0.25\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}$)石英毛细管柱;柱温 60°C 保持 2 min,然后以 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 85°C ,再以 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 130°C ;进样口温度为 220°C ,分流式进样,分流比为 20:1;载气为氮气。

2 结果与分析

2.1 模型的建立与检验

采用三因素二次回归正交旋转组合试验优化厌氧发酵条件,将温度、料液浓度和停留时间分别用“ x_1 ”、“ x_2 ”、“ x_3 ”表示,根据表 1 中的因素水平制备不同因素搭配的 23 组试验,试验数据通过 F 检验后得出三因素对水解酸化后丙酸含量影响的回归方程如下:

$$y = -25.55 + 3.05x_1 + 0.54x_2 - 1.26x_3 - 0.034x_1^2 - 0.12x_1x_2 + 0.02x_1x_3 + 0.13x_2^2 + 0.15x_2x_3 - 0.02x_3^2$$

由回归方程的方差分析可知,方程拟合良好($F_1 < F_{0.05}$)并且回归显著($F_2 > F_{0.01}$)。

2.2 单因素分析

通过降维分析方法,将多元问题转化为一元问题,分析各因素对丙酸含量的影响规律。

2.2.1 温度对丙酸含量的影响

将模型中的料液浓度和停留时间分别固定在“-1”、“0”、“+1”三个不同的水平上(对应的实际值见表 1),可以得到温度对丙酸含量的单因子模型及曲线图(如图 2)。

$$f(x_{1,-1,-1})_{\text{编码}} = f(x_{1,6.81,4})_{\text{实际}} = -17.12 + 2.313x_1 - 0.034x_1^2$$

$$f(x_{1,0,0})_{\text{编码}} = f(x_{1,8,7})_{\text{实际}} = -14.31 + 2.23x_1 - 0.034x_1^2$$

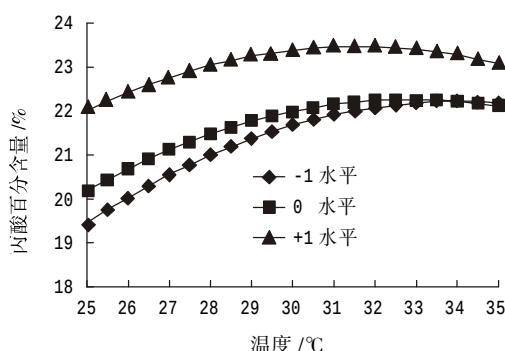


图 2 温度对丙酸含量的影响

Figure 2 Effect of temperature on the content of propionic acid

$$f(x_1+1, +1)_{\text{编码}} = f(x_1, 9, 19, 10)_{\text{实际}} = -10.42 + 2.147x_1 - 0.034x_1^2$$

由图 2 可知当料液浓度和停留时间分别固定在“-1”、“0”、“+1”3个不同的水平上时,它们的整体趋势一致,都是随着温度的升高丙酸的含量先逐渐上升,达到一个最大值后又开始逐渐下降,只不过是它们达到各自最高点的温度以及起始点的丙酸含量有所不同,并且料液浓度和停留时间处于较低水平时的丙酸含量要低于它们处于较高水平时。由图中还可看出当料液浓度和停留时间处于较低水平时,丙酸的含量受温度的影响较大,随着温度的升高,丙酸的增长速率明显高于较高水平。此外由图可知在同样的温度条件下当料液浓度和停留时间处于“-1”水平和“0”水平时丙酸百分含量的差值较小,并且当温度高于 33 °C 以后,在同样的温度条件下它们的丙酸百分含量基本一致。而当料液浓度和停留时间处于“-1”水平和“+1”水平时,在同样的温度条件下它们的丙酸百分含量的差值始终较大,并且“+1”水平时的丙酸百分含量明显高于“-1”水平。由以上的分析可知,当温度较低时,随着温度的升高各水平的丙酸百分含量也逐渐升高,但当温度高于 33 °C 以后丙酸百分含量就基本保持恒定。利用 SAS 软件对“-1”、“0”、“+1”3个水平条件下丙酸百分含量进行显著性分析,分析结果表明,“+1”水平与“0”水平和“-1”水平相比, P 值均小于 0.01,差异达到极显著水平;“0”水平和“-1”水平相比,差异不显著。

2.2.2 料液浓度对丙酸含量的影响

将模型中的温度和停留时间分别固定在“-1”、“0”、“+1”3个不同的水平上(对应的实际值见表 1),可以得到料液浓度对丙酸含量的单因子模型及曲线图(如图 3)。

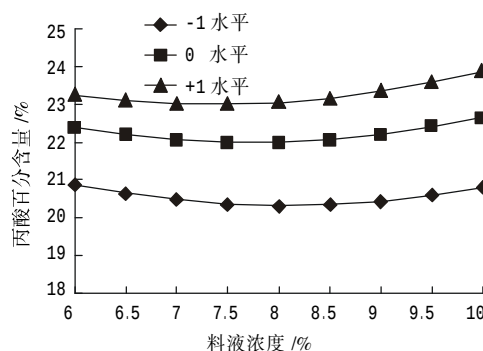


图 3 料液浓度对丙酸含量的影响

Figure 3 Effect of liquor concentration on the content of propionic acid

$$f(-1, x_2, -1)_{\text{编码}} = f(27, x_2, 4)_{\text{实际}} = 28.81 - 2.1x_2 + 0.13x_2^2$$

$$f(0, x_2, 0)_{\text{编码}} = f(30, x_2, 7)_{\text{实际}} = 29.75 - 2.01x_2 + 0.13x_2^2$$

$$f(+1, x_2, +1)_{\text{编码}} = f(33, x_2, 10)_{\text{实际}} = 30.07 - 1.92x_2 + 0.13x_2^2$$

由图 3 可以看出当温度和停留时间分别固定在“-1”、“0”、“+1”3个不同的水平上时,它们的整体趋势都是随着料液浓度的升高丙酸的含量先逐渐下降,当下降到最低点后又开始逐渐升高,并且在随料液浓度逐渐升高的过程中,这 3 个水平下丙酸含量的变化速率也基本相同。由图中还可以看出在同样的料液浓度下,随着温度和停留时间的增大,丙酸的含量也在逐渐升高。利用 SAS 软件对“-1”、“0”、“+1”3个水平条件下丙酸百分含量进行显著性分析,结果表明,3 水平相比, P 值均小于 0.01,这说明“-1”、“0”、“+1”3个水平之间的差异均达到极显著水平。

2.2.3 停留时间对丙酸含量的影响

将模型中的温度和料液浓度分别固定在“-1”、“0”、“+1”3个不同的水平上(对应的实际值见表 1),可以得到停留时间对丙酸含量的单因子模型及曲线图(如图 4)。

$$f(-1, -1, x_3)_{\text{编码}} = f(27, 6.81, x_3)_{\text{实际}} = 19.66 + 0.302x_3 - 0.02x_3^2$$

$$f(0, 0, x_3)_{\text{编码}} = f(30, 8, x_3)_{\text{实际}} = 19.19 + 0.54x_3 - 0.02x_3^2$$

$$f(+1, +1, x_3)_{\text{编码}} = f(33, 9, 19, x_3)_{\text{实际}} = 17.62 + 0.779x_3 - 0.02x_3^2$$

从图 4 中可以看出当温度和料液浓度分别固定在“-1”、“0”、“+1”3个不同的水平上时,它们的整体趋势差别较大。当它们处于“-1”水平时,随着停留时间的增大丙酸的含量先逐渐升高,当在第 8 d 达到最高点之后又开始逐渐降低。当它们处于“+1”水平和“0”水平时,随着停留时间的增大丙酸的含量始终保

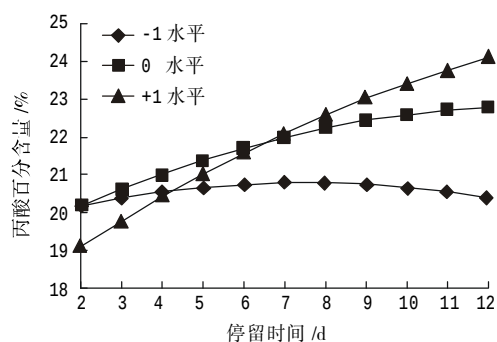


图4 停留时间对丙酸含量的影响

Figure 4 Effect of retention time on the content of propionic acid

持上升趋势,并且“+1”水平时的丙酸含量变化速率明显高于“0”水平,由图中可以看出当停留时间为2 d,温度和料液浓度处于“+1”水平时的丙酸含量最低,达到19.09%。而当停留时间为12 d时,此水平下的丙酸含量又达到最高,为24.09%。这说明当温度和料液浓度较高时,丙酸含量受停留时间的影响较大。利用SAS软件对“-1”、“0”、“+1”3个水平条件下丙酸百分含量进行显著性分析,分析结果表明,“-1”水平与“0”水平和“+1”水平相比, P 值均小于0.05,差异达到显著水平;“0”水平和“+1”水平相比,差异不显著。

2.3 频数分析

为了得出较好的试验条件,对所得的方程进行频数分析,将丙酸含量值的函数 y 的整个变化区间分为5段,全部方案为125个,对 $y>23\%$ 和 $y<19\%$ 的 y 值区间进行频数分析,可得 $y>23\%$ 和 $y<19\%$ 时的方案个数,各因素各水平出现的频数及置信区间,频数分析结果见表2和表3。

由表2可以看出当温度和料液浓度较高,停留时间较长时,丙酸的含量也较高,这与单因素分析相吻合。从表3可知当温度较低和停留时间较短,料液浓度适中时,可以得到较低的丙酸含量。

3 结论

(1)在温度、料液浓度和停留时间3个因素中,停留时间对丙酸含量的影响最大,温度次之,料液浓度的影响最小。

(2)在温度较低和停留时间较短,料液浓度适中时丙酸的含量较低,当温度为25~31℃,料液浓度为7%~9%,停留时间为2~8 d时挥发酸中的丙酸含量均低于19%。

(3)在温度和料液浓度较高,停留时间较长时,丙酸的含量也较高,当温度为30~33℃,料液浓度为8%

表2 $y>23\%$ 的频数分析表(95%置信区间)Table 2 Frequency analysis of $y>23\%$ (with 95% confidence interval)

编码	x_1 (温度)		x_2 (浓度)		x_3 (停留时间)	
	频数	%	频数	%	频数	%
-1.681 8	1	7.69	2	15.38	0	0
-0.840 9	2	15.38	0	0	0	0
0	3	23.08	0	0	1	7.69
0.840 9	3	23.08	3	23.08	4	30.77
1.681 8	4	30.77	8	61.54	8	61.54
频数合计	13		13		13	
95%置信区间						
编码值	-0.13~1.04		0.33~1.61		1.00~1.58	
实际值	30~33℃		8%~10%		10~12 d	

表3 $y<19\%$ 的频数分析表(95%置信区间)Table 3 Frequency analysis of $y<19\%$ (with 95% confidence interval)

编码	x_1 (温度)		x_2 (浓度)		x_3 (停留时间)	
	频数	%	频数	%	频数	%
-1.681 8	6	66.67	2	22.22	6	66.67
-0.840 9	0	0	2	22.22	0	0
0	0	0	1	11.11	0	0
0.840 9	1	11.11	2	22.22	1	11.11
1.681 8	2	22.22	2	22.22	2	22.22
频数合计	9		9		9	
95%置信区间						
编码值	-1.62~0.31		-0.82~0.82		-1.62~0.31	
实际值	25~31℃		7%~9%		2~8 d	

~10%,停留时间为10~12 d时挥发酸中的丙酸含量均高于23%,因此在实际操作中应尽量避免这样的条件。

由以上分析可知,在较好的酸化速率的情况下应尽量保证料液浓度适中,温度不要过高停留时间不要过长,以达到较低的丙酸含量,为后续的产甲烷阶段提供较好的基质,进而达到稳定快速产气的目的。

参考文献:

- [1] Pobbod//F G, Ghosh S. Developments in anaerobic treatment processes [C]//canal R P (Ed), Biological waste treatment: biotech bioeng symp No2. New York: Interscience Publishers,1971.85-106.
- [2] Ghosh S, Klass D L. Two - phase anaerobic digestion[J]. *Process Biochem*, 1978, 13 (4): 15-24.
- [3] 高艳娇,赵树立,刘舰.两相厌氧工艺的研究进展[J]. *工业安全与环保*, 2006, 1:24-26.
- [4] 应一梅,买文宁.两相厌氧生物处理系统分析[J]. *工业用水与废水*, 2003, 6:58-60.
- [5] 凡广生,李多松.两相厌氧消化工艺的研究进展及其应用[J]. *能源环*

- 境保护, 2006, 2: 10-13.
- [6] 张仁江, 等. 糖蜜酒精废水两相 UASB 处理有机物去除特征[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 4: 23-25.
- [7] 李建政, 等. 中药废水高效生物处理技术的研究[J]. 中国给水排水, 2000, 6: 5-8.
- [8] Cohen A, Zoetemeyer R J, Deursen A, et al. Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation [J]. *Water Research*, 1979, 13: 571-580.
- [9] 史红钻, 张 波, 蔡伟民. pH 对厨余垃圾发酵产酸特性影响的研究 [J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(4): 809-811.
- [10] Dinopoulou Gerorgia, Rudd Thomasine, Lester John N. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater [J]. *Biotech Bioeng*, 1988, 31: 958-968.
- [11] Nane B, Matsui S, Ied S. Propionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: Effects of H_2 and pH [J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34(5-6): 317-325.
- [12] 赵杰红, 张 波, 蔡伟民. 厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展 [J]. 中国给水排水, 2005, 21(3): 25-27.
- [13] 任南琪, 王爱杰, 马 放. 产酸发酵微生物生理生态学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [14] 李亚新. 工业废水的厌氧生物技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.4.
- [15] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.1.

《农业环境科学学报》2007 年审稿专家名录

(按姓氏拼音排序)

曹凑贵	曹会聪	曹 慧	曹 军	曹文志	曹云者	曹志平	常志州	陈宏伟	陈怀满
陈 慧	陈济琛	陈家长	陈 静	陈 威	仇荣亮	褚海燕	崔德杰	崔理华	崔岩山
党 志	丁诗华	董仁杰	董元华	窦 森	杜新贞	段昌群	段学军	封 克	高 定
葛才林	葛 滢	龚道新	郭红岩	韩鲁佳	韩照祥	何成达	何 江	何品晶	何兴东
侯 明	侯彦林	胡红青	胡荣桂	花日茂	华 珞	黄 璜	黄 丽	黄圣彪	黄土忠
黄 耀	黄 艺	黄益宗	季 民	季 颖	江荣凤	蒋静艳	金朝晖	金银龙	孔志明
匡少平	黎华寿	李本纲	李纯厚	李发生	李广科	李国学	李恒鹏	李花粉	李培军
李取生	李艳霞	李永华	李 元	李卓佳	梁金生	廖柏寒	廖晓勇	廖新伟	廖宗文
林春野	林匡飞	林玉锁	刘 波	刘春光	刘 峰	刘国光	刘惠芬	刘静玲	刘 鹏
刘瑞民	刘 宛	刘文新	刘 翔	刘学军	刘 鹰	刘云国	龙 健	龙新宪	卢少勇
吕家珑	吕晓男	栾兆擎	罗启仕	马恩波	马宏瑞	孟昭福	莫测辉	南忠仁	欧晓明
潘灿平	乔有明	乔玉辉	秦伯强	邵晓阳	申向东	申哲民	沈仁芳	沈新强	沈振国
施积炎	施庆珊	宋俊峰	宋文华	孙 波	孙红文	孙志梅	谭文峰	汤 利	唐世荣
唐文浩	童裳伦	涂 从	汪家权	王朝辉	王翠红	王德汉	王 果	王慧忠	王火焰
王金花	王 军	王凯荣	王克坚	王 强	王小治	王 新	王学东	王学锋	王学军
王祖伟	魏树和	吴丰昌	吴景贵	吴良欢	吴启堂	吴淑杭	吴 伟	吴耀国	吴永贵
肖 琳	肖 昕	谢国生	谢利云	熊 丽	徐敦明	徐 慧	徐 建	徐明岗	徐仁扣
徐星凯	严重玲	阎百兴	晏维金	杨合同	杨俊诚	杨林章	杨柳燕	杨仁斌	杨 劭
杨玉楠	杨正礼	叶芝祥	易 秀	尹大强	于红霞	虞云龙	袁 星	岳 明	张晋京
张丽梅	张世熔	张树清	张 卫	张迎梅	张余良	张玉华	张增强	章明奎	赵炳梓
赵 吉	赵立欣	赵同科	赵晓松	郑 平	郑有飞	郑永权	郑袁明	周东美	周立祥
周培疆	周 青	周学永	周运超	朱 波	朱 琳	朱鲁生	朱茂旭	朱义年	朱育菁
朱志良	庄惠生	宗良纲							

因为有他们认真及时的审稿, 使刊物的稿件质量得到有力的保证, 使创新性的科研成果得以即时发表, 使科技新人脱颖而出。在此, 本刊编辑部对各位专家的辛勤工作表示诚挚的感谢。为不断壮大审稿专家队伍, 适应日益增多的稿源需求, 我们衷心地希望广大作者和读者踊跃推荐审稿专家候选人, 以促进刊物的不断发展和创新。

(本刊编辑部)