

稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究

陈广银, 郑 正, 邹星星, 李继红, 杨世关

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 江苏 南京 210093)

摘 要:在中温条件下(35℃),研究了稻草中添加猪粪对厌氧消化过程的影响,分析了消化过程中日产气量、累积产气量、甲烷含量、pH、挥发性脂肪酸以及硝态氮和氨态氮的变化。结果表明,将猪粪与稻草混合厌氧消化产沼气可以顺利进行,混合物的VS产气量为330.14 L·kg⁻¹ VS,沼气中甲烷含量为62.88%,添加猪粪对稻草产气量和有机酸的影响不明显,但对发酵过程中可能出现的酸积累有一定的缓冲作用。添加猪粪可以大幅提高发酵液中NO₃-N含量,较稻草的处理提高34.53%,对提高消化液的肥料价值有重要意义。因此,将稻草与猪粪混合厌氧消化产沼气是完全可行的。

关键词:稻草;猪粪;厌氧发酵;混合消化

中图分类号:S216.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2009)01-0185-04

Anaerobic Co-digestion of Rice Straw and Swine Feces

CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, ZOU Xing-xing, LI Ji-hong, YANG Shi-guan

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, the School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Under mesophilic condition (35℃), a bench-scale experiment based on anaerobic co-digestion process of rice straw and swine feces was conducted in a fed-batch single phase reactor. Changes of daily biogas production, cumulative biogas production, methane content, pH, VFAs, NO₃-N and NH₃-N during digestion process were studied. The results indicated that the anaerobic digestion of rice straw could successfully progress when swine feces was added, 330.14 L of biogas production per kg VS added was obtained and the average methane content was up to 62.88%. The cumulative biogas production, removal of VFAs and TOC were not significant, but it is buffering to acid accumulation during anaerobic digestion process. The results of the accumulation efficiency of NO₃-N showed that swine feces improved the accumulation of NO₃-N, increasing by 34.53% compared to rice straw alone, it was efficient to increase the fertilizer value of anaerobically digested effluent.

Keywords: rice straw; swine feces; anaerobic digestion, co-digestion

在诸多新能源中,生物质能是最安全、最稳定的能源,也是目前国家重点鼓励的新能源领域^[1]。特别是农作物秸秆,据联合国环境规划署(UNEP)报道,世界上种植的各类谷物每年可提供秸秆17亿t,我国每年大概产生7亿t各类农作物秸秆,其中稻草、麦草和玉米秆这3种秸秆占到70%以上^[2]。将农作物秸秆厌氧消化产沼气,国内外学者对这方面进行了大量研究^[3-7]。单纯以秸秆为原料存在单位干物质产气效率低、原料来源受季节等因素影响、消化周期长以及消

化液肥效低等问题,很多学者开始将目光转向秸秆与其他有机物混合厌氧消化的研究上^[8-9],但国内还鲜有这方面的报道。

本文研究了稻草与猪粪混合厌氧消化产沼的特性,从产气特性、消化过程中的物质转化等方面对稻草与猪粪混合厌氧消化的特性进行了较系统的研究,以期为工厂化稻草厌氧消化产沼气提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

猪粪取自常州某养猪场,内有少许稻草。稻草取自盐城某农场,经切碎后(长度为1.0 cm左右)待用。试验用污泥是前次厌氧消化试验的消化液。各试验材料的基本性质见表1。

收稿日期:2008-03-12

基金项目:江苏省科技项目(BS2007148)

作者简介:陈广银(1981—),男,博士研究生,从事固体废弃物资源化利用方向的研究。

通讯作者:郑 正 E-mail:zzheng@nju.edu.cn

表 1 厌氧消化原料的基本特性

Table 1 The basic properties of anaerobic digestion raw materials

物料	C/%	H/%	N/%	S/%	C/N	TS/%	VS/%
猪粪	38.55	5.38	2.76	0.34	13.97	26.00	20.30
稻草	40.12	5.50	1.77	0.28	22.67	91.25	81.20
污泥	32.20	4.59	4.11	—	7.83	3.53	2.29

1.2 方法

1.2.1 试验方法

试验设 4 个处理,其中 1 个对照(CK),稻草+猪粪的处理以稻草与猪粪(VS 比)3:1 进行原料配比,VS 负荷为 5.0%,接种率为 50%,稻草和猪粪的处理分别加入与稻草+猪粪的处理等量的稻草或猪粪和污泥,稻草和猪粪的处理 VS 负荷分别为 3.87%、1.63%,不足部分加水补充。将原料混合均匀后装入厌氧消化瓶内,在 35℃ 下进行厌氧消化,消化瓶容积为 1 L,试验用容积为 800 mL,每天定时搅动。分别于试验第 0、2、5、10、14、19、31 和 45 d 取样测定有关指标。

1.2.2 测定指标及方法

以排水(饱和 NaCl 溶液)集气法收集气体,每日测定产气量;采用 GC-2014 气相色谱仪分析产气中甲烷含量(TCD 检测器);消化液的 pH 值用精密 pH 计测定(Microcomputer pH/mV/Ion/TEMP METER6219);消化液在 4℃ 下 12 000 r·min⁻¹ 离心 20 min 后,取上清液过 0.45 μm 滤膜后用于测定乙酸、丙酸和丁酸(GC-2014)以及 TOC(TOC-5000A);消化液中 NH₃-N 和 NO₃-N 采用常规方法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 产气状况分析

图 1 是各处理厌氧消化过程中日产气量和累积产气量的变化曲线。由图 1 可知,CK 在整个试验过程中只是断断续续的产生少量气体,累积产气量仅为 195 mL;稻草与稻草+猪粪的处理日产气量具有相似的变化曲线,均在试验第 10 d 达最大值,分别为 543 mL、566 mL,试验结束时累积产气量分别为 11 468 mL、12 080 mL,稻草添加猪粪的处理较单独的稻草累积产气量增加了 5.34%;猪粪的处理在试验开始时日产气量迅速增加,到第 6 d 时达最高值为 283 mL,之后迅速降低,试验结束时累积产气量为 2 235 mL,VS 产气量为 226.72 mL·g⁻¹ VS。本试验中,稻草具有很好的产气效果,VS 产气量达 417.52 mL·g⁻¹ VS,超过一些学者的研究结果^[3,7],这可能与本试验所用稻草的特

性有关,其 C/N 为 22.67(接近产烷微生物最佳利用范围 25~35),添加猪粪降低了混合物的 C/N,不利于微生物的利用,因此稻草中添加猪粪对发酵产气的促进效果并不明显,有必要在 C/N 较高的稻草上进一步研究。稻草、稻草+猪粪和猪粪的处理产气中甲烷含量分别为 59.93%、62.88%和 75.08%,表明将稻草与猪粪混合厌氧消化不但很好地处理了农村主要的两种有机固体废物,具有较好的产气特性,混合物的平均 VS 产气量为 330.14 mL·g⁻¹ VS,而且可以提高沼气品质。

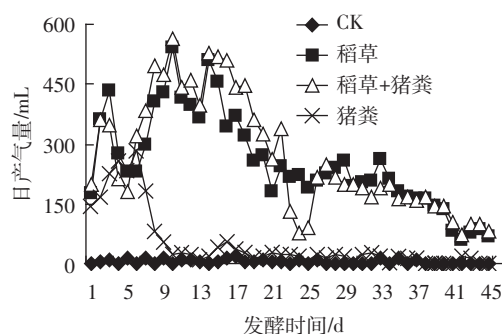


图 1 日产气量和累积产气量的变化曲线

Figure 1 Daily biogas production and cumulative biogas production yield during anaerobic digestion

2.2 pH 和 TOC 的变化

图 2 为消化过程中 pH 和 TOC 的变化曲线。由图 2 可知,CK 发酵前后 pH 无明显变化;猪粪的处理 pH 呈不断下降的趋势,从试验开始时的 7.43 降低到试验结束时的 7.13;稻草与稻草+猪粪的处理 pH 的变化趋势相似,均为先降低后增加,最后保持相对稳定,均在试验第 5 d 达到最低值,分别为 6.04、6.17。在整个发酵过程中,稻草+猪粪的处理 pH 均略高于稻草的处理,表明在稻草中添加猪粪对减缓 pH 的降低幅度、抑制酸化有积极作用。试验结束时,各处理的 pH 基本稳定在 6.80~7.30 之间,处于沼气微生物适宜的 pH(6.80~7.50)范围。

随着试验的进行,发酵物中的部分有机物液化溶

出,厌氧微生物只是利用了其中的部分有机物用于自身生命活动以及繁殖的需要,结果导致试验结束时消化液的 TOC 含量较发酵前有所增加,各处理间 TOC 含量相差不大。

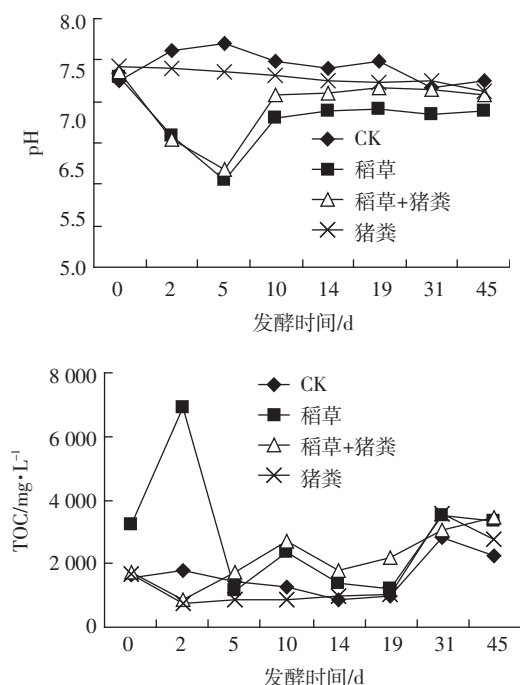


图2 消化过程中 pH 和 TOC 的变化

Figure 2 pH and TOC yield during anaerobic digestion

2.3 有机酸的变化

挥发性脂肪酸主要由乙酸、丙酸和丁酸组成,可能还含有少量的乳酸等。消化过程中乙酸、丙酸和丁酸的变化如图3所示。由图3可知,发酵前后 CK 中各种酸的变化不大,且含量很低;乙酸在消化过程中先迅速增加后缓慢降低,稻草和稻草+猪粪的处理均出现两个峰值,且稻草添加猪粪的处理消化液中乙酸的含量较单纯的稻草低,可能是猪粪的添加增加了发酵液中微生物的多样性,促进了有机物的吸收利用,减少了酸的积累;猪粪的处理乙酸含量呈先增加后降低的趋势,在第5 d 时最高,之后迅速降低。发酵过程中各处理丙酸含量均较低,稻草、猪粪和稻草+猪粪的处理分别在试验第2、第31和第2 d 达到最高,分别为142、55.58和60.30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,其余各处理的丙酸含量均在22.00 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内,表明丙酸对稻草和(或)猪粪厌氧消化过程的影响不大。丁酸的含量除猪粪外,各处理在试验19 d 前均未检出,之后消化液中也只是有少量存在;而猪粪的处理在试验过程中丁酸含量

分别在第5 d 和第19 d 出现两个峰值,最高达210.67 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,占总有机酸的79.89%,表明猪粪厌氧消化过程属于丁酸型发酵,这对今后更深入的研究具有重要价值。

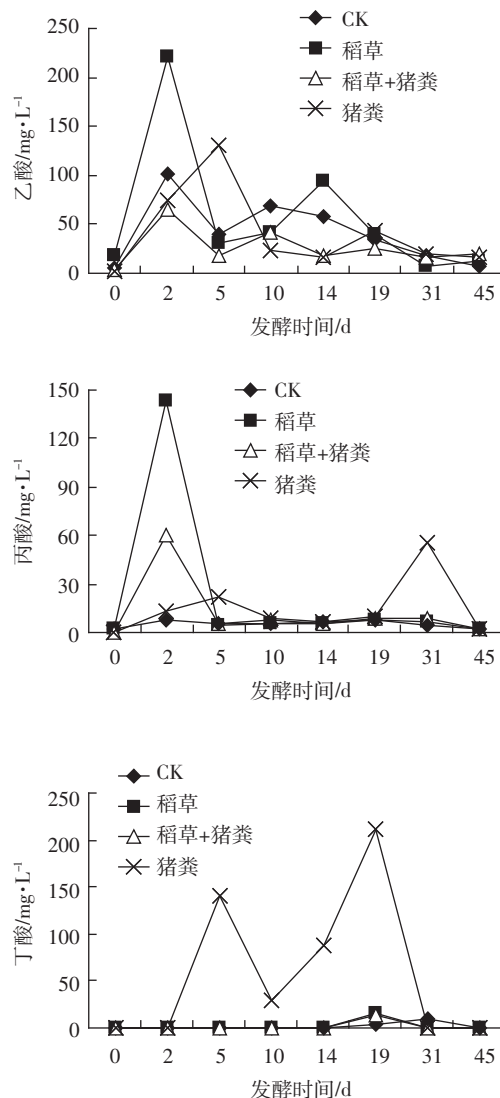


图3 消化过程中乙酸、丙酸和丁酸的变化

Figure 3 Changes of acetic acid, propionic acid and butyric acid during anaerobic digestion

2.4 氮素的变化

在厌氧消化过程中,秸秆等发酵原料中的有机物不断液化溶出,发酵液中的各种氮素成分也在发生变化,搞清发酵过程中发酵液的氮素变化对进一步了解发酵过程中各种物质的变化规律以及对今后提高发酵液氮素含量具有重要意义。

由图4可知,在发酵过程中,CK 中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 几

乎没有变化,发酵液中几乎不含 $\text{NO}_3\text{-N}$;各处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的变化不尽相同,稻草、猪粪和稻草+猪粪的处理 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量分别从试验开始时的 214.18、294.42 和 321.38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 变为试验结束时的 100.86、320.16 和 321.17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,分别增加了-52.91%、8.74%和-0.07%,而稻草和稻草+猪粪的处理 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量则较发酵前分别增加了 47.76%和 102.92%,猪粪则大幅降低了 53.33%。发酵液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的结果表明,稻草厌氧消化过程中发酵物中的有机氮并非转化为 $\text{NH}_3\text{-N}$,而是大部分转化为 $\text{NO}_3\text{-N}$,猪粪的结果与此相反,这可能与发酵原料的特性有关。

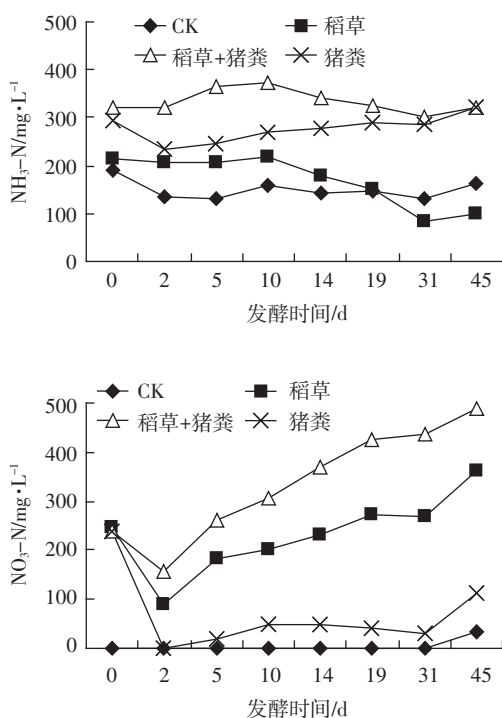


图 4 消化过程中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的变化

Figure 4 Changes of $\text{NH}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ during anaerobic digestion

3 结论与建议

将稻草与猪粪混合厌氧消化产沼气,同时处理了农村两种主要的有机固体废物,混合物具有较好的产气特性,VS 产气量达 330.14 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ VS,沼气中甲烷含量为 62.88%。猪粪中较高的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量对发酵过程中可能出现的酸积累有一定的缓冲作用,可以大幅提高发酵液中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 含量,对提高消化液的肥料价值有重要意义。

本试验选用的稻草 C/N 为 22.67,处在微生物较易利用的范围,其 VS 产气量达 417.52 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ VS,远高于其他研究人员的结果,今后拟选用 C/N 较高的稻草作进一步的研究。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国全国人民代表大会. 中华人民共和国可再生能源法[M]. 北京:中华人民共和国全国人民代表大会, 2006.
National People's Congress of the People's Republic of China. Law of the People's Republic of China on regenerable energies[M]. Beijing: National People's Congress of the People's Republic of China, 2006.
- [2] 中华人民共和国国家统计局. 2005 年中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006.
Statistical Bureau of the People's Republic of China. China National Statistical Yearbook (2005) [M]. Beijing: China Statistics Press, 2006.
- [3] ZHANG Ruihong, ZHANG Zhiqin. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system[J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68: 235-245.
- [4] LUO Qingming, LI Xiujin, ZHU Baonin, et al. Anaerobic biogasification of NaOH-treated corn stalk [J]. *Transactions of the CSAE*, 2005, 21 (2): 111-115.
- [5] Jonatan A, Lovisa B. Evaluation of straw as a biofilm carrier in the methanogenic stage of two-stage anaerobic digestion of crop residues[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 85: 51-56.
- [6] 潘亚杰, 张雷, 郭军, 等. 农作物秸秆生物法降解的研究[J]. 可再生能源, 2005(3): 33-35.
PAN Ya-jie, ZHANG Lei, GUO Jun, et al. The study on biological degrading of crops straw[J]. *Renewable Energy*, 2005(3): 33-35.
- [7] 李连华, 马隆龙, 袁振宏, 等. 农作物秸秆的厌氧消化试验研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(1): 335-338.
LI Lian-hua, MA Long-long, YUAN Zhen-hong, et al. Study on anaerobic digestion of straw stalk[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 335-338.
- [8] Skoulou V, Zabaletou A. Investigation of agricultural and animal wastes in greece and their allocation to potential application for energy production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2005, (12): 1-22.
- [9] Al-Masri M R. Changes in biogas production due to different ratios of some animal and agricultural wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2001, (77): 97-100.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2005. 254-284.
The Editorial Committee of "Monitor and Analysis Method of Water and Wastewater" of Station Environment Protection Administration of China. Monitor and analysis method of water and wastewater (4th ed) [M]. Beijing: China Environment Science Press, 2005. 254-284.