

牛粪单级干发酵产气中试研究

冯 磊, 李润东 *

(沈阳航空航天大学辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136)

摘 要:在中温 37 ℃条件下,以牛粪为研究对象,采用连续式单级干发酵技术对其进行 180 d 产气中试试验研究,结果表明:(1)根据产气速率、TS、pH 值及氨氮浓度变化在时间上可划分为启动阶段、稳定阶段、抑制阶段和恢复阶段,各阶段产气速率、pH 值及氨氮浓度存在明显差异;(2)在启动阶段系统 pH 降至 5.5 左右,酸化现象明显,采用 NaOH 溶液调节每日回流渗滤液的方法解决酸化问题;(3)在稳定阶段系统平均产气速率为 55.37 L·d⁻¹,牛粪产气潜能(以 VS 计)为 79.9 L·kg⁻¹,HRT 为 40~20 d,系统未出现酸化现象;(4)中试运行至第 90 d 后出现严重的氨氮抑制现象,此时氨氮浓度达 2 500 mg·L⁻¹ 以上,产气速率下降至 23.1 L·d⁻¹,只有高峰期的 40.2%,采用稀释回流液的方法,30 d 后氨氮浓度降低至 1 689 mg·L⁻¹,产气速率为 45.5 L·d⁻¹。

关键词:畜禽粪便;干发酵;中试;酸化;氨氮抑制

中图分类号:S216.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2011)11-2374-05

A Pilot-Scale Single Phase Dry Fermented Reactor for Treatment of Cattle Manure

FENG Lei, LI Run-dong*

(Liaoning Province Clean Energy Key Laboratory, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Under mesophilic condition (37 ℃), a bench-scale experiment based on dry fermentation process of live manure was conducted in a fed-batch single phase reactor. The result showed: (1) According to gas production rate, TS, pH value and ammonia concentration change, there were mainly four stages concerned; start-up stage, stabilization stage, inhibition stage and recovery stage. (2) At the start-up stage, the pH value reached minimum of about 5.5 and acidification occurred, which was resolved by NaOH solution adjusted daily leachate; (3) At the stabilization stage gas production rate reached 55.37 L·d⁻¹, the potential gas production of cow manure was 79.9 L·kg⁻¹·VS⁻¹ when the hydraulic retention time (HRT) was 40~20 d, there was no acidification occurred at this stage; (4) There was a ammonia inhibition at 90th day, the gas production rate fell to 23.1 L·d⁻¹, which was 40.2% of maximum when ammonia concentration was higher 2 500 mg·L⁻¹. Ammonia concentration fell to 1 689 mg·L⁻¹ by adding pure water dilution for 30 days, the gas production rate was 45.5 L·d⁻¹.

Keywords: livestock manure; dry fermentation; pilot-sale; acidification; ammonia inhibition

随着畜禽养殖业的发展,规模化畜禽饲养的比例不断扩大,大量的畜禽粪尿处理措施滞后,对环境造成了严重污染^[1]。在许多地方,畜禽粪尿污染物排放量已超过居民生活和乡镇工业等污染物排放总量,成为水源地、江河、湖泊严重污染和富营养化的主要原因^[2]。畜禽废弃物的厌氧处理不仅可减少其对环境的污染,而

且可以获得生物能源——沼气,是其资源化程度和能量转化率最高的一种生物转化方式^[3]。因此,在能源紧缺的今天,利用污染环境的畜禽废弃物生产清洁能源,对于保护环境和缓解能源紧张有着重要的意义^[3]。

传统的牛粪发酵技术固体含量(TS)通常为 4%~8%^[4],大部分试验均采用序批式处理方式,持续时间不超过 50 d,缺乏系统连续稳定运行的研究,反应过程中底物分解积累所产生的抑制作用也鲜有报道。干发酵又称为高固体厌氧消化,是指总固体含量大约在 20%或更高的情况下进行发酵的一种相对较新的技术,该技术反应器单位体积的需水量低,产气量高^[5]。本文在中温 37 ℃条件下,采用连续式单级干发酵技

收稿日期:2011-03-21

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助(2011CB201500);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0564)

作者简介:冯 磊(1979—),男,辽宁沈阳人,博士研究生,讲师,主要从事环境系统工程、有机垃圾资源化与能源化利用方面研究。E-mail:fl_iceee@163.com

* 通讯作者:李润东 E-mail:fl_iceee@163.com

术对牛粪产气进行中试试验研究,持续时间 180 d,其间分析了干发酵系统长期运行中各参数变化,研究了底物分解累积对产气的抑制作用及解决办法,旨在为实际工程应用提供参考。

1 材料和方法

1.1 试验材料

新鲜牛粪来自于沈阳市北部经济开发区某农场,经手工挑选去除大块固体杂质后即作为试验原料,置于冰箱中 4 ℃ 保存,其 TS 为 18.33%,挥发性有机分含量(VS)为 62.76%,pH 值为 6.51。试验前取出牛粪恢复至室温,与当日出料口排出的发酵液混合后,由进料口投入,每次投料前需开动搅拌器运行 5 min。接种污泥取自沈阳市北部污水处理厂厌氧消化池,经数月驯化后备用,其 TS 为 9.33%,VS 为 37.77%,pH 值为 7.44。

1.2 试验条件及方法

中试试验在自行设计的全自动厌氧消化反应器^[4]中进行(图 1),总容积 30 L,有效容积 25 L,顶部配有进料装置和搅拌装置,后者由电脑控制,每 4 h 搅拌 10 min^[4],搅拌速率为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应器温度控制在 37 ℃。

反应启动阶段将接种污泥与牛粪按体积比 9:1 混合后由投料口经 N_2 吹脱后进入干发酵系统,反应初期 TS 控制在 4% 左右,根据系统产气效率,反应器 pH 值变化,稳定运行后加大投料量而逐渐提高 TS 浓度至 20%^[6],以满足系统正常运行所需的有机负荷及水力停留时间(HRT),系统稳定运行后实现每日进料出料,进料量为 $1.25 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

1.3 检测参数及分析方法

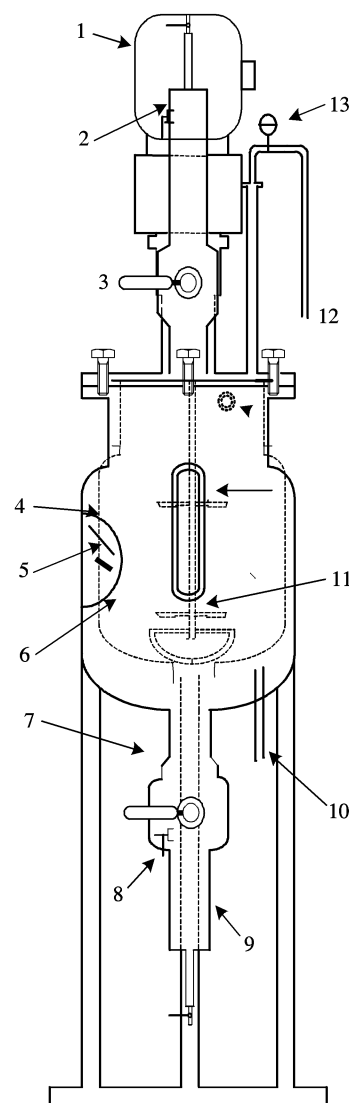
试验中检测的参数包括 TS、VS、pH 值、氨氮浓度、甲烷浓度及产气量。TS 采用鼓风干燥箱 105 ℃ 烘干法;VS 采用马弗炉 550 ℃ 高温法;pH 值采用数字型酸度计(精度为 ± 0.01)测定;氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定;甲烷浓度由气相色谱测定;产气量由湿式流量计测定记录。

2 结果与讨论

整个中试试验持续 180 d,根据产气速率、TS 浓度、pH 值及氨氮浓度变化,系统分为启动阶段、稳定阶段、抑制阶段和恢复阶段。结果见图 2~图 5。

2.1 各阶段产气分析

据图 2 累计产气量和产气速率变化趋势可以将整个试验划分为 4 个阶段:启动阶段(1~20 d)、稳定



1.搅拌电机,2.进料口,3.进料球阀,4.热电偶,5.pH 电极,
6.水浴夹套,7.出料球阀,8.氮气吹脱,9.出料口,
10.进水口,11.搅拌叶片,12.排气口,13.压力仪表

图 1 试验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of experimental set-up

阶段(21~90 d)、抑制阶段(91~150 d)和恢复阶段(151~180 d)。

启动阶段前 5 d 出现较高产气速率是由于接种污泥分解牛粪中水溶性有机物所产生的。随着系统酸化现象的出现,从第 6 d 开始产气明显受到抑制,通过采用 NaOH 溶液对回流液 pH 值调节,至第 20 d,产气速率随 pH 值增加而明显提升,系统运行好转,进入稳定阶段。

从第 21~90 d 系统为稳定阶段,随 TS 浓度的增加,此阶段产气速率逐渐增加至最高,至第 85 d 达到最大产气效率为 $110.3 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,牛粪产气潜能(以 VS

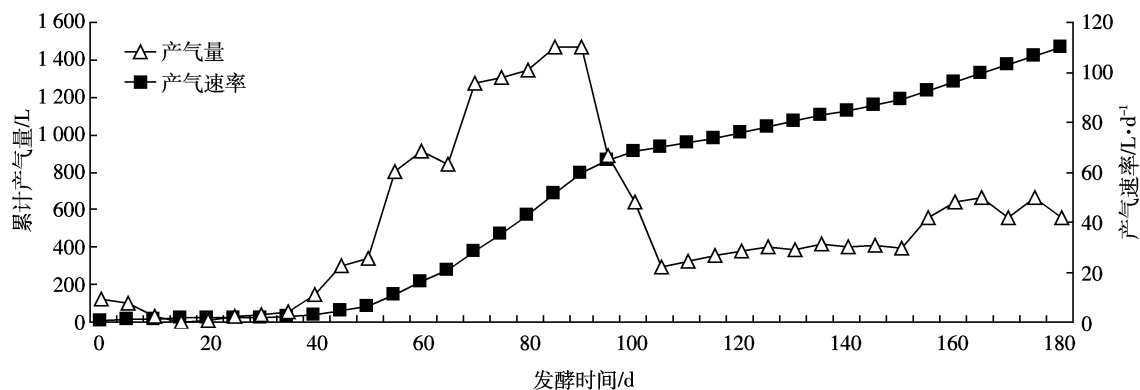


图2 累计产气量与产气速率变化曲线

Figure 2 Variations of cumulative gas production and gas production rate

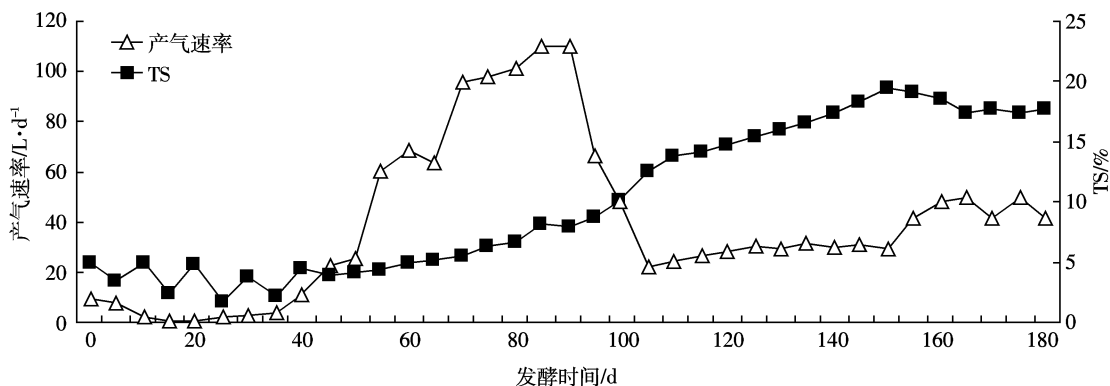


图3 产气速率与 TS 浓度变化曲线

Figure 3 Variations of gas production rate and TS

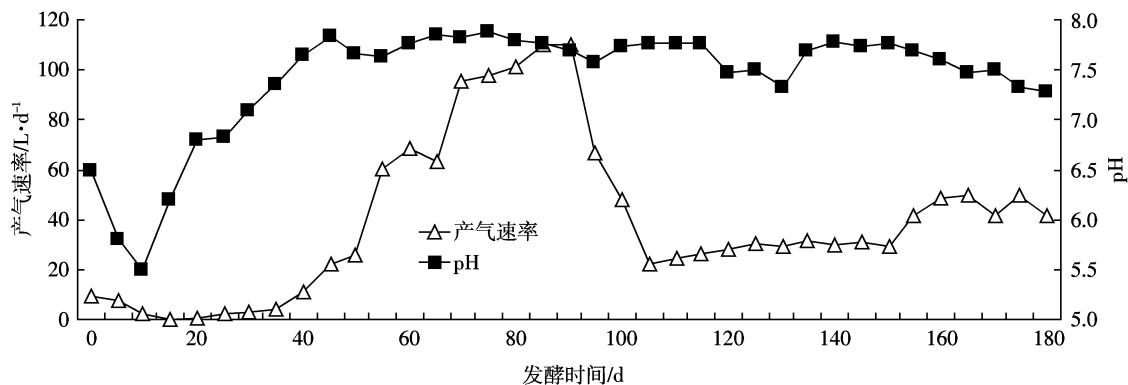


图4 产气速率与 pH 值变化曲线

Figure 4 Variations of gas production rate and pH

计)为 $79.9 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 整个系统的平均产气速率为 $55.37 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。累计产气量斜率最大, 此阶段 pH 值维持在 7.2~7.6 之间, HRT 为 20 d, 甲烷浓度 58%。

从第 91~150 d 系统为抑制阶段, 从第 91 d 开始系统产气速率明显下降, 至第 150 d 下降至 $29.5 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 最低下降至 $22.1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 抑制阶段的平均产气速率为 $23.1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 仅为稳定阶段的 40.2%, 此后系统维持较

低产气速率。

第 151~180 d 为恢复阶段, 通过采用稀释回流液方法, 降低系统氨氮浓度, 此时产气速率有所回升, 在第 165 d 恢复至最高产气速率 $49.5 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 平均产气速率为 $45.5 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 甲烷浓度为 55%。

2.2 TS 浓度与产气速率变化分析

启动阶段将 2.5 kg 的牛粪同 22.5 L 接种污泥混

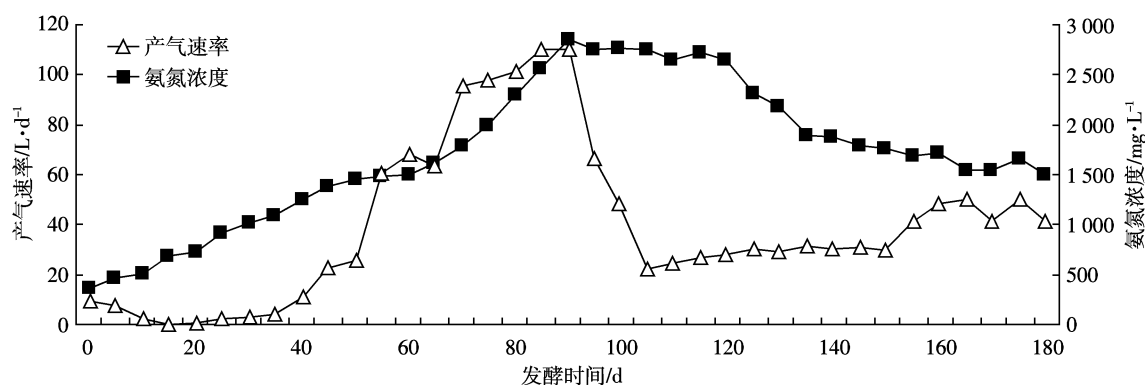


图5 产气速率与氨氮浓度变化曲线

Figure 5 Variations of gas production rate and NH_4^+-N

合后投入发酵系统中,接种污泥中的微生物对牛粪需要一段时间的适应性,此阶段类似于序批式反应,TS为4%左右,考虑启动阶段出现酸化现象,每5 d投料一次以减轻酸化对发酵系统的抑制性,此阶段HRT为100 d,除前5 d产气速率达到 $9.2 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 外,其他时间产气速率均低于 $2.5 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$;

第10 d开始采用NaOH溶液对回流液pH值进行调节,第20 d时pH值达到6.8,此时增加投料量,第21~60 d时每2 d投料1.25 kg,第61~90 d时每日投料1.25 kg,稳定阶段系统有稳定的产气速率,并且产气速率随TS浓度的增加而稳定增加,第85 d达到最大产气速率为 $110.3 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,此时TS为8.17%,HRT为40~20 d,稳定阶段系统未出现酸化现象。

从第90 d始随TS浓度的增加产气速率呈下降趋势,此时的氨氮浓度达到 $2850 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此后产气速率维持在 $20 \sim 60 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,TS浓度在12%~16%之间,抑制阶段应坚持每日投料1.25 kg,运行30 d后发现系统无法自身调节氨氮浓度过高对产气的抑制作用。此阶段HRT为20 d。

从第140 d开始采用稀释回流液的方法人为降低氨氮浓度,在坚持每日投料1.25 kg同时,将每日取出的50%回流液同洁净水混合后与投料牛粪一起投入进料系统中,第150 d氨氮浓度降低至 $1689 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此时TS达到19.1%,产气速率为 $29.50 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$,坚持此方法至试验结束,在恢复阶段TS浓度维持在17.5%~19.5%之间,产气速率在 $41.5 \sim 49.9 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 之间,HRT为20 d。

2.3 累积产物对干发酵影响分析

2.3.1 酸化对干发酵影响及处理措施

在干发酵进行初期出现酸化现象,这主要是由于进料中的可生物降解有机物质,经微生物水解所产生的小分子有机酸不能及时被产甲烷菌所利用,转化成

CO_2 和 CH_4 而导致系统pH值下降。由图4产气速率和pH值变化趋势可以看出,在系统运行前20 d,pH值呈下降趋势并维持在较低水平5.5~6左右,远低于产甲烷菌的最佳pH值范围(6.8~7.2)^[7]。显然在系统运行启动阶段由于有机酸积累导致pH值下降抑制了产甲烷菌的生物活性,相应降低了产气速率。

酸化现象对系统所造成产气抑制若不人为采取措施,系统需要较长时间自行恢复。前期研究中发现,在连续进料的干发酵试验中,若酸化阶段导致系统pH值下降到5.5左右,系统需要30 d才能自行恢复pH值至6.8以上,而后才有气体产出。在实际中为了提高工作效率,采用NaOH溶液调节当日回流液,以逐渐提高系统pH值,降低对系统的抑制作用。本项中试从第10 d开始采用NaOH溶液调节pH值,第20 d时系统pH值恢复至6.8,产气速率明显提高。在稳定、抑制和恢复阶段,pH值维持在6.8~7.8之间,系统未出现因酸积累而造成的产气抑制现象。

2.3.2 氨氮浓度对干发酵的影响及处理措施

如图5产气速率同氨氮浓度关系所示,干发酵系统中氨氮浓度随TS浓度增加而增加,在稳定阶段后期(第75~90 d),氨氮浓度增高最快,平均每日增加 $57.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在第90 d时氨氮浓度达到最大值 $2850 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,造成此现象的主要原因是牛粪中含氮有机物质分解所产生的铵态氮,部分铵态氮在微生物生长代谢中被利用,其他的被存留在系统中,在系统稳定运行后期及抑制阶段期间,由于氨氮浓度过高导致微生物代谢活性受到抑制,从而导致系统中氨氮浓度不能被微生物代谢而进一步升高。

据报道,在中温厌氧消化情况下,对于长期驯化的发酵系统氨氮浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,将使产甲烷菌活性下降10%^[8],当pH值在7.2~7.3区间,氨氮对

厌氧消化的抑制浓度为 $3\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 消化液中高浓度的氨氮抑制了产甲烷菌的代谢, 导致产气抑制^[4]。图 5 显示, 第 90 d 氨氮浓度达到 $2\ 850\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 此后产气明显受到抑制, 在第 91~150 d 平均产气速率下降至 $23.1\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, 产气速率只有高峰期的 40.2%。经过 30 d 的观察, 氨氮浓度未出现降低现象, 所造成的抑制作用无法通过系统自身运行恢复和解决。有学者提出用化学沉淀法^[9]和矿物吸附法^[10], 如投加 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 直接去除氨氮, 也有人提出加水稀释或调节进料氨氮浓度方法解决此问题^[11]。因前种方法投药量大, 成本高, 且停止投药后氨氮浓度有回升现象, 本中试采用稀释回流液的方法, 将每日取出的 50% 回流液同洁净水混合后与投料牛粪一起投入进料系统中, 30 d 后(第 150 d)氨氮浓度降低至 $1\ 689\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 产气速率回升至 $45.5\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, 为高峰期的 82.1%。

氨氮浓度过高对发酵系统有抑制作用, 如若发生此现象, 干发酵系统难以恢复稳定运行, 因此有必要及时监控氨氮浓度变化, 提前做好预防工作, 防止氨氮浓度过高而产生的抑制作用, 从而保证发酵系统的处理能力和运行效率^[12]。

3 结论

(1) 在中温连续式单级干发酵系统处理牛粪的中试试验中, 根据产气速率、TS、pH 值及氨氮浓度变化在时间上可划分为启动阶段、稳定阶段、抑制阶段和恢复阶段, 各阶段产速率、pH 值的变化情况存在着明显差异。

(2) 在启动阶段系统 pH 降至 5.5 左右, 酸化现象明显, 通过采用 NaOH 溶液调节每日回流渗滤液的方法解决了酸化问题。

(3) 在稳定阶段系统第 85 d 达到最大产气速率为 $110.3\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, 此时 TS 为 8.17%, 整个稳定阶段平均产气速率为 $55.37\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, HRT 为 40~20 d, 系统未出现酸化现象, 证明连续式单级干发酵处理技术对牛粪有较好的适用性。

(4) 中试试验运行至第 90 d 后出现严重的氨氮抑制问题, 第 91~150 d 间平均产气速率下降至 $23.1\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, 产气速率只有高峰期的 40.2% 左右, 采用稀释回流液的方法, 30 d 后(第 150 d)氨氮浓度降低至 $1\ 689\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 产气速率回升至 $45.5\ \text{L}\cdot\text{d}^{-1}$, 为高峰期的 82.1%。

参考文献:

[1] 阎波杰, 赵春江, 潘瑜春, 等. 规模化养殖畜禽粪便量估算及环境影

响研究[J]. 中国环境科学 2009, 29(7):733-737.

YAN Bo-jie, ZHAO Chun-jiang, PAN Yu-chun, et al. Estimation of the amount of livestock manure and its environmental influence of large-scale culture based on spatial information[J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(7):733-737.

[2] 王方浩, 马文奇, 窦争霞, 等. 中国畜禽粪便产生量估算及环境效应[J]. 中国环境科学 2006, 26(5):614-617.

WANG Fang-hao, MA Wen-qi, DOU Zheng-xia, et al. The estimation of the production amount of animal manure and its environmental effect in China[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(5):614-617.

[3] 李 杰, 李文哲, 许洪伟, 等. 牛粪湿法厌氧消化规律及载体影响的研究[J]. 农业工程学报 2007, 23(3):186-191.

LI Jie, LI WEN-zhe, XU Hong-wei, et al. Rules of anaerobic digestion of cow manure by wet method and the effect of carriers[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2007, 23(3):186-191.

[4] 冯 磊, Bernhard Raninger, 李润东, 等. 有机垃圾单级高固体厌氧消化的中试实验[J]. 环境科学学报, 2009, 29(3):584-588.

FENG L, Bernhard Raninger, LI R D, et al. A pilot-scale single phase anaerobic reactor for treatment of high solid organic waste[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2009, 29(3):584-588

[5] 王洪涛, 等. 农村固体废弃物处理处置与资源化技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社:2006:154.

WANG Hong-tao, et al. Rural solid waste treatment and recycling technology[M]. Beijing: China Environmental Science Press;2006:154.

[6] 蒋建国. 固体废物处理处置工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.

JIANG Jian-guo. Solid waste treatment engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.

[7] 隋继超, 蒋建国, 吴时亚, 等. 有机垃圾单级高固体厌氧消化启动实验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(3):684-688.

SUI Ji-chao, JIANG Jian-guo, WU Shi-yao, et al. Start-up research of single phase high solid anaerobic digestion technology for organic waste [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3):684-688.

[8] Lay J J, Li Y Y, Noike T, et al. Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste[J]. *Water Science & Technology*, 1997, 36(627):493-500.

[9] 刘小澜, 王继徽, 黄稳水, 等. 化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮[J]. 化工环保, 2004, 24(1):46-48.

LIU Xiao-lan, WANG Ji-hui, HUANG Wen-shui, et al. Removal of ammonia-nitrogen from coking-plant wastewater by chemical precipitation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2004, 24(1):46-48.

[10] Trine L Hansen, Jens Ejbye Schmidt, Irini Angelidaki, et al. Method for determination of methane potentials of solid organic waste [J]. *Waste Management*, 2004, 24(4):393-400.

[11] Hansen K H, Angelidake I, Ahring B K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia[J]. *Water Resources*, 1998, 32(1):5-12.

[12] 蒋建国, 吴时亚, 隋继超, 等. 易腐有机垃圾单级高固体厌氧消化实验研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4):1104-1108.

JIANG Jian-guo, WU Shi-yao, SUI Ji-chao, et al. Research on single phase high solid anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid wastes[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(4):1104-1108.