

李丹妮, 张克强, 梁军锋, 等. 三种添加剂对猪粪厌氧干发酵的影响[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(8): 1777-1785.

LI Dan-ni, ZHANG Ke-qiang, LIANG Jun-feng, et al. Solid-state anaerobic digestion of pig manure with three kinds of additives[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(8): 1777-1785.

## 三种添加剂对猪粪厌氧干发酵的影响

李丹妮<sup>1</sup>, 张克强<sup>1</sup>, 梁军锋<sup>1</sup>, 高文萱<sup>1</sup>, 孔德望<sup>2</sup>, 杜连柱<sup>1\*</sup>

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 杭州能源环境工程有限公司, 杭州 310020)

**摘要:** 为避免猪粪厌氧干发酵酸抑制, 提高产气效率, 以猪粪为主要发酵原料, 研究中温(37℃)条件下不同添加剂(蛭石、海泡石和生物炭)及添加量(添加比例为5%、10%、15%和20%)对厌氧干发酵(总固体为20%)的产酸及产气性能的影响。结果表明: 加入添加剂的发酵体系中, 总有机酸(TVFAs)质量浓度随蛭石和生物炭添加比例的增加而降低, 第25 d后 TVFAs 质量浓度迅速降低, 相比生物炭和蛭石, 海泡石的不同添加比例差异不显著。与猪粪单独发酵相比, 不同生物炭(P-C)添加比例下迟滞期可缩短31.23%~83.90%。10%添加比例下, 蛭石、海泡石和生物炭使累积挥发性固体(VS)产气率分别提高了98.97%、76.78%和93.06%, 当添加比例达到20%时, 最大VS产甲烷速率分别为3.62、2.87 mL·g<sup>-1</sup>和3.15 mL·g<sup>-1</sup>, 累积VS产甲烷量可达106.38、106.68 mL·g<sup>-1</sup>和126.23 mL·g<sup>-1</sup>。3种添加剂均能够缓解猪粪厌氧干发酵的酸抑制, 提高甲烷产率, 总体上生物炭效果优于蛭石和海泡石。

**关键词:** 厌氧干发酵; 产气率; 猪粪; 添加剂; 酸抑制

中图分类号: X713 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2019)08-1777-09 doi:10.11654/jaes.2019-0587

### Solid-state anaerobic digestion of pig manure with three kinds of additives

LI Dan-ni<sup>1</sup>, ZHANG Ke-qiang<sup>1</sup>, LIANG Jun-feng<sup>1</sup>, GAO Wen-xuan<sup>1</sup>, KONG De-wang<sup>2</sup>, DU Lian-zhu<sup>1\*</sup>

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Hangzhou Energy Environmental Engineering Ltd, Hangzhou 310020, China)

**Abstract:** In order to avoid acid inhibition and improve biogas production of solid-state anaerobic digestion (SS-AD), the effect of various additives (vermiculite, sepiolite, biochar) and addition dosages (5%, 10%, 15%, 20%) on the acid concentrations and biogas yields in SS-AD process was investigated under 37℃ with pig manure as substrate. The results showed that the mass concentration of TVFAs decreased with the increase of the added proportion of vermiculite and biochar, and decreased rapidly after 25th day. Compared with biochar and vermiculite, there was no significant difference in TVFAs concentrations for different proportions of added sepiolite. Compared with SS-AD of pig manure without any additive, the lag phase of different biochar (P-C) addition ratio could be shortened by 31.23% to 83.90%. At a 10% addition ratio of additive, vermiculite, sepiolite and biochar increased the cumulative specific methane yield (SMY) rate by 98.97%, 76.78% and 93.06% respectively. When the addition ratio increased to 20%, the SMY reached at 3.62 mL·g<sup>-1</sup>, 2.87 mL·g<sup>-1</sup> and 3.15 mL·g<sup>-1</sup>, and the cumulative SMY were 106.38 mL·g<sup>-1</sup>, 106.68 mL·g<sup>-1</sup> and 126.23 mL·g<sup>-1</sup> respectively. The addition of vermiculite, sepiolite and biochar could alleviate the acid inhibition and increase the methane yield in SS-AD process with pig manure as substrate, and the effect of biochar was superior to that of vermiculite and sepiolite.

**Keywords:** solid-state anaerobic digestion; biogas production; pig manure; additives; acid inhibition

收稿日期: 2019-05-27 录用日期: 2019-07-19

作者简介: 李丹妮(1996—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: 1878857190@163.com

\*通信作者: 杜连柱 E-mail: dulianzhu99@163.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFD0800801); 天津市自然科学基金面上项目(16JCYBJC29600); 中国农业科学院协同创新任务(CAAS-XTCX2016015)

Project supported: The National Key R&D Program of China(2017YFD0800801); The Natural Science Foundation of Tianjin(16JCYBJC29600); Cooperative Innovation Task of Chinese Academy of Agricultural Sciences(CAAS-XTCX2016015)

近年来,我国畜牧业发展迅速,伴随着规模化养殖场数量和比例不断增加,畜禽养殖粪污污染逐渐成为焦点问题。据2017年统计,我国畜禽养殖粪污年产生量约38亿t,而且资源化利用率低、污染严重,对生态安全和畜牧业健康绿色发展造成严重威胁<sup>[1]</sup>。厌氧发酵具有能源化作用,沼液和沼渣作为肥料还田利用,是畜禽养殖粪污处理和利用的主要技术之一。

与传统的湿式厌氧发酵相比,厌氧干发酵具有能耗低、投资小、操作简单和无沼液后续处理压力等优点,逐渐成为研究的热点<sup>[2-3]</sup>。但厌氧干发酵有机负荷高、传质效率低、搅拌困难、易产生酸积累,导致启动慢、周期长和产气效率低等问题。为解决此类问题,国内外学者开展了广泛研究,其中渗透液/沼液回流和接种比例是研究重点。如杜静等<sup>[4]</sup>的研究表明,通过渗透液回流,试验组总固体产气量达到 $155\text{ m}^3\cdot\text{t}^{-1}$ ,较不回流高出29.17%。Sponza等<sup>[5]</sup>发现回流的反应器在pH值、有机酸浓度变化和甲烷含量等方面具有良好的稳定性,且产气量高。井良霄等<sup>[6]</sup>研究接种物对秸秆猪粪混合干式厌氧发酵产沼气的发现,加入40%接种物的试验组总产气量比接种量为30%的试验组高19.1%。除此之外,郑盼等<sup>[7]</sup>研究发现,添加生物炭对提高猪粪厌氧干发酵产气率具有促进作用。上述研究通过改进工艺措施在一定程度上提高了厌氧干发酵产气效率,但是,如何解决厌氧干发酵高有机负荷带来的问题仍有待开展深入研究。

本试验以猪粪为发酵底物,通过中温序批式试验研究不同添加剂(蛭石、海泡石和生物炭)及添加量(添加比例分别为5%、10%、15%和20%)对猪粪厌氧干发酵过程有机酸积累和产气效果的影响,并采用修正的Gompertz动力学模型模拟产气过程,为优化猪粪厌氧干发酵提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

试验用猪粪为天津市西青区某规模化养殖场日产鲜猪粪,取回后储存于 $(4\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱。蛭石、海泡石、生物炭均为市购,用前 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱烘干至恒质量。接种物取自试验室正常运行的序批式厌氧干反应器(Sequencing Batch Reactor, SBR)。底物与接种物的理化指标见表1。

### 1.2 试验装置

试验装置为自制立式厌氧反应器,有机玻璃材质,内径90 mm,高170 mm,有效容积1.1 L。反应器

表1 原料和接种物特性

Table 1 Characteristics of materials and inoculum

指标 Parameter	总固体 TS/%	挥发性固体 VS/%	C/N	pH
猪粪 Pig manure	26.01	82.83	11.56±0.37	7.94
接种物 Inoculum	13.69	58.46	—	8.23

顶部设有沼气排放口和取气阀门各1个,其中沼气排放口连接3 L集气袋,侧面中下部设有2个取样口。

### 1.3 试验设计

以猪粪为发酵底物,设置添加蛭石、海泡石和生物炭3种添加剂,按发酵底物TS比,设5%、10%、15%和20%共4种添加比例,以猪粪单独发酵为对照,共4组13种处理,每种处理3个重复。具体见表2。

表2 试验设计

Table 2 Experiment design

试验组 Treatments	添加比例 Proportion of fermentation additives
对照 Control	OP
添加蛭石 Vermiculite	P-V <sub>1</sub>
	P-V <sub>2</sub>
	P-V <sub>3</sub>
	P-V <sub>4</sub>
添加海泡石 Sepiolite	P-S <sub>1</sub>
	P-S <sub>2</sub>
	P-S <sub>3</sub>
	P-S <sub>4</sub>
添加生物炭 Biochar	P-C <sub>1</sub>
	P-C <sub>2</sub>
	P-C <sub>3</sub>
	P-C <sub>4</sub>

在厌氧反应器内添加新鲜猪粪和接种物共 $610\pm 5\text{ g}$ (VS比为3:1),按猪粪TS的5%、10%、15%和20%加入对应添加剂,混合均匀后将反应器加盖密封,将3 L气体收集袋与反应器排气口连接,反应器置于 $(37\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅内进行发酵。发酵过程中,根据实际产气情况,每1~3 d测量1次沼气产量,并取气样进行组分分析。每3 d从发酵罐侧面下部取样口采集1次发酵样品,测量pH值、挥发性有机酸(VFAs)和氨氮等质量浓度。取样时,用取样勺快速抽取发酵罐内的样品,避免空气进入罐内影响发酵进行。取样结束后,将取样阀门紧闭,放入恒温水浴锅继续发酵。

### 1.4 分析方法

TS和VS采用重量法测定;氨氮采用纳氏试剂分光光度法测量(HACH, DR 6000)<sup>[8]</sup>;pH值:用超纯水

将发酵样品稀释10倍(质量)后pH计测量;总有机酸(TVFAs):样品稀释10倍后的溶液用质量百分数为3%的稀硫酸调节pH<3.0,10 000 r·min<sup>-1</sup>离心10 min,0.45 μm纤维素滤膜过滤,滤液经丙酮稀释后采用Thermo-trace-1300气相色谱仪测定VFAs(乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸和异戊酸)质量浓度,气相色谱配M12毛细管柱(30 m×0.53 mm×1 μm),载气为He(恒流:7.00 mL·min<sup>-1</sup>),进样口温度200℃,FID温度220℃。根据胡荣笃<sup>[9]</sup>的计算方法,将发酵液中各种脂肪酸的浓度换算成乙酸的浓度来计算分析,TVFAs浓度(以乙酸计)为各种VFA浓度(以乙酸计)之和。

沼气体积用湿式气体流量计测量,沼气中甲烷体积分数采用气相色谱仪(Thermo-trace-1300,TCD)测定,PP-Q色谱柱(2 m×φ2 mm),He为载气(75 kPa恒压),炉温40℃,进样口和检测器温度均为200℃。

### 1.5 动力学模型

采用修正的Gompertz模型模拟试验过程中的累积VS产甲烷量<sup>[10]</sup>。模型方程:

$$P = P_{\max} \exp \left\{ -\exp \left[ \frac{R_{\max} e}{P_{\max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

式中: $P$ 为累积VS产甲烷量,mL·g<sup>-1</sup>;  $P_{\max}$ 为最大产气潜能,mL·g<sup>-1</sup>;  $R_{\max}$ 为最大产甲烷率,mL·g<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>;  $\lambda$ 为迟滞期,d;  $t$ 为时间,d;  $e$ 为exp(1)=2.718 3。根据模拟结果推算发酵过程中甲烷日产气率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 厌氧干发酵过程VFAs变化

图1为各处理发酵过程中TVFAs、乙酸和丙酸的质量浓度变化曲线。图1a至图1c中显示,在前7 d各处理组的TVFAs质量浓度不断上升,这是由于在反应前期,有机物被水解产酸细菌分解成VFAs,由于水解产酸细菌的生长速度超过产甲烷菌,使得产生的VFAs不能被及时分解,各组的TVFAs浓度不断上升<sup>[11]</sup>。OP组在发酵过程中TVFAs质量浓度始终高于其他处理组,对产甲烷作用产生强烈抑制,这与孔德望的研究结果一致<sup>[12]</sup>。Zhu等<sup>[13]</sup>在秸秆厌氧干发酵中发现,当VFAs浓度达到16.7~20.1 mg·g<sup>-1</sup>时,对产甲烷菌具有明显抑制作用,但在猪粪发酵中不一定会抑制,这可能与猪粪发酵体系具有较好的缓冲能力有关。发酵前40 d TVFAs质量浓度高于7.9 mg·g<sup>-1</sup>,发酵后期(第45 d后)在1.3~15.6 mg·g<sup>-1</sup>范围内波动。发酵周期内,添加剂组TVFAs质量浓度均低于OP组,且在第25 d后迅速降低。由此可见,添加蛭石、海

泡石和生物炭均能促进体系产生的VFAs分解,降低发酵体系中TVFAs的质量浓度。P-V和P-C组中,随着添加剂添加比例的增加,TVFAs质量浓度呈降低趋势。P-S组不同添加比例间的差异不明显,两个TVFAs浓度峰值分别是27.5 mg·g<sup>-1</sup>和24.0 mg·g<sup>-1</sup>,与P-V、P-C组添加量20%时相近。蛭石的作用主要是因为其具有良好的阳离子交换性和吸附性,可以加快并提高底物的水解、酸化进程<sup>[14]</sup>。生物炭具有多孔结构,比表面积大且碱度较高,能够降低干发酵体系TVFAs质量浓度,有效缓解酸抑制现象,与湿式发酵中添加生物炭具有类似效果<sup>[15-17]</sup>。海泡石在厌氧发酵领域未见应用,但其良好的吸附性、流变性和催化性,可能是缓解厌氧干发酵酸积累的主要原因。

图1d至图1f显示,不同处理组乙酸的质量浓度变化趋势与TVFAs相似。OP组在第7 d和第30 d有两个峰值(9.6 mg·g<sup>-1</sup>和8.0 mg·g<sup>-1</sup>),这主要是由猪粪不同有机质成分的降解难易程度决定的<sup>[18]</sup>。在添加剂比例最低的P-V<sub>1</sub>和P-S<sub>1</sub>处理中,乙酸在第7~10 d和第25 d表现出两个明显的峰值(P-V<sub>1</sub>:9.2、8.6 mg·g<sup>-1</sup>,P-S<sub>1</sub>:8.0、6.0 mg·g<sup>-1</sup>),与OP相比高峰时间提前,当添加剂比例高于10%时第二个峰值消失;P-C组中各添加比例的乙酸浓度只有一个峰值。表明生物炭、蛭石和海泡石能够促进发酵过程中不易降解组分的生物转化,且生物炭作用最明显。TVFAs中乙酸浓度占比显示,在发酵前17 d,是否加入添加剂及添加比例对乙酸质量百分比均没有明显影响,在第20 d以后,随着添加剂添加比例的增加,乙酸百分含量逐渐降低,表明发酵过程中乙酸被产甲烷菌转化为甲烷。

丙酸质量浓度变化(图1g至图1i)与乙酸完全不同。首先,与OP组相比,添加剂的种类和添加比例对丙酸质量浓度无明显差异,在发酵的前46 d,除P-C<sub>2</sub>、P-C<sub>3</sub>和P-C<sub>4</sub>外的处理组丙酸质量浓度在1.56~5.34 mg·g<sup>-1</sup>之间波动,总体呈缓慢上升趋势,说明不易降解的丙酸在发酵体系中逐渐累积。除P-C<sub>4</sub>外,丙酸在TVFAs中的比例随发酵时间的延长和添加剂加入比例的增加逐渐由10%~20%升高到30%~76%,这主要是因为发酵过程的产甲烷过程恢复,发酵体系中以乙酸为主的TVFAs质量浓度逐渐降低,转化速率较慢的丙酸在TVFAs中占主导<sup>[9]</sup>。有文献报道,当TVFAs和丙酸质量浓度达到10.0 g·L<sup>-1</sup>和2.9 g·L<sup>-1</sup>时,产甲烷菌活性受到明显抑制,但是当TVFAs质量浓度降低至6.2~8.5 g·L<sup>-1</sup>时,抑制作用减弱,而在本试验中各处理组的丙酸质量浓度在第17 d前后升高到

$2.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并在一段时间内缓慢升高, 但抑制作用并不明显, 这可能与猪粪发酵体系中添加剂有较好的缓冲能力有关<sup>[20-21]</sup>。厌氧发酵体系中添加生物炭能够强化微生物代谢, 降低高负荷厌氧消化过程VFAs含量, 而且能够强化原料向丙酸转化<sup>[22]</sup>。Watanabe等<sup>[23]</sup>以粗甘油为底物, 添加生物炭进行厌氧消化的研究也证明生物炭具有强化丙酸生成作用, 这可能是本研究中第14~25 d, P-C<sub>2</sub>、P-C<sub>3</sub>和P-C<sub>4</sub>组丙酸质

量浓度随生物炭添加比例增加明显升高、之后迅速降低的原因。综合乙酸和丙酸浓度与其质量百分比, 蛭石和生物炭的添加比例以10%为宜, 海泡石的添加比例以5%为佳。

## 2.2 厌氧干发酵pH值变化

从图2可以看出, 加入添加剂的3组处理pH值变化基本相似, 呈先升高后降低再升高最后趋于稳定的总体变化趋势。主要是因为发酵前期水解酸化作用

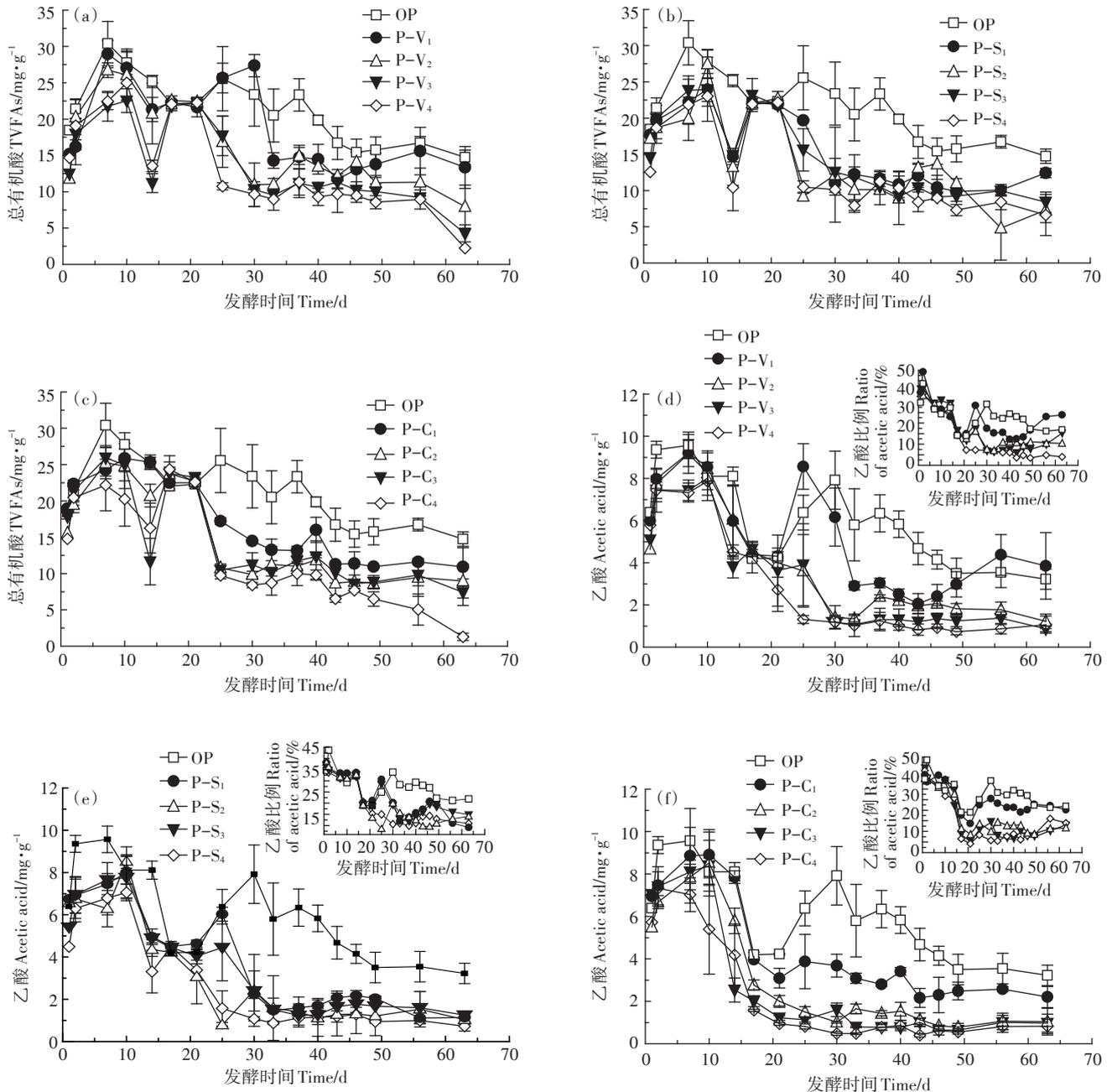
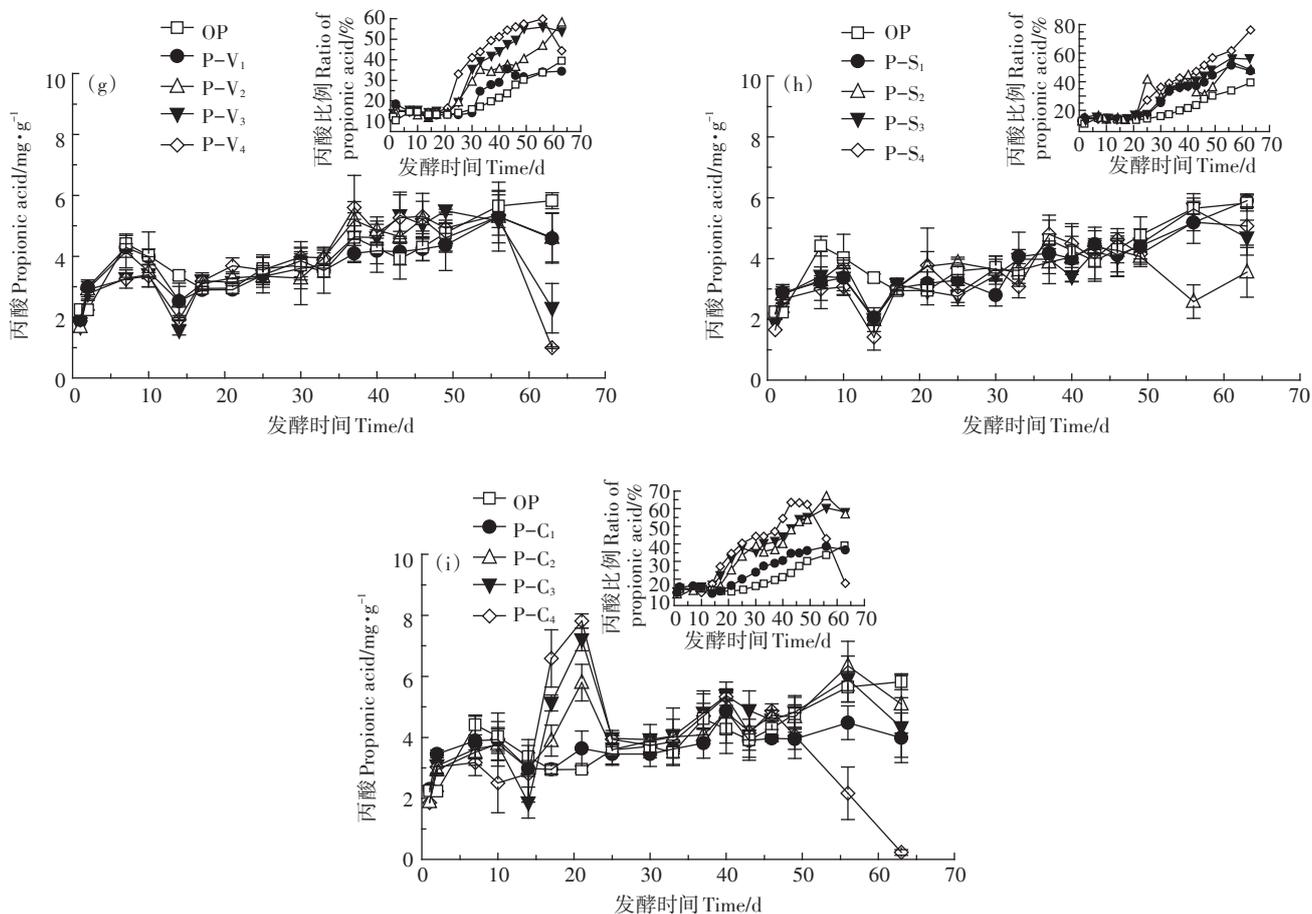


图1 总有机酸(a,b,c)、乙酸(d,e,f)和丙酸(g,h,i)的质量浓度变化

Figure 1 Variations of concentrations of total volatile fatty acids(a,b,c), acetic acids(d,e,f) and propionic acids(g,h,i) during the experiment



续图1 总有机酸(a,b,c)、乙酸(d,e,f)和丙酸(g,h,i)的质量浓度变化

Continued figure 1 Variations of concentrations of total volatile fatty acids(a,b,c), acetic acids(d,e,f) and propionic acids(g,h,i) during the experiment

占主导,有机物降解为VFAs,但产甲烷菌消耗VFAs的速率低于水解酸化速率,使pH值降低,随着发酵的进行,产甲烷菌活性渐强,pH值缓慢升高,最后产酸和产甲烷趋于平衡,pH值逐渐稳定。发酵前39 d,P-V、P-S和P-C组pH值明显高于OP组,P-V和P-S组pH值在第16 d后升高,而P-C组除5%添加比例以外,其他添加量的试验组在第9 d后缓慢升高,到第39 d前后趋于稳定。发酵中pH值的差异说明3种添加剂对避免有机酸积累具有一定作用,生物炭效果好于蛭石和海泡石。有研究表明,厌氧发酵中添加生物炭能够提高发酵系统稳定性,加快VFAs分解,从而提高发酵体系pH值恢复速度,在高有机负荷下促进互营型甲烷代谢,与本研究结果一致<sup>[24-25]</sup>。需要注意的是,试验中各处理的pH值均大于7.6,这主要是因为固体样品在取样分析pH值时需进行一定比例的稀释,导致测量值高于实际值。但在整个发酵过程中,pH值与TVFAs变化相对应,说明pH值可

以作为厌氧干发酵体系中TVFAs积累和利用的主要指示性指标之一。

### 2.3 厌氧干发酵产甲烷性能及动力学分析

累积甲烷百分含量(图3a)显示,整个发酵周期内,OP组累积甲烷百分含量为58.0%。当添加比为5%时,P-V和P-C组的累积甲烷百分含量分别为52.4%和48.8%,当添加比为10%时则分别提高到58.5%和58.8%,继续提高添加比时有小幅提升但差异不显著。P-S组不同添加处理的累计甲烷含量在56.2%~60.8%,差异不显著。总体上,添加蛭石、海泡石和生物炭对提高甲烷百分比没有明显促进作用。

累积VS甲烷产率柱状图(图3b)与甲烷含量图相对应。由图可知,OP组累积VS甲烷产量为41.8 mL·g<sup>-1</sup>。P-V<sub>1</sub>和P-C<sub>1</sub>组的累积VS甲烷产率(31.6 mL·g<sup>-1</sup>和41.5 mL·g<sup>-1</sup>)与OP没有显著差异;添加比例为10%时较OP分别提高了99.0%和93.1%,达到83.11 mL·g<sup>-1</sup>和80.65 mL·g<sup>-1</sup>;P-V<sub>4</sub>和P-C<sub>4</sub>组的累积

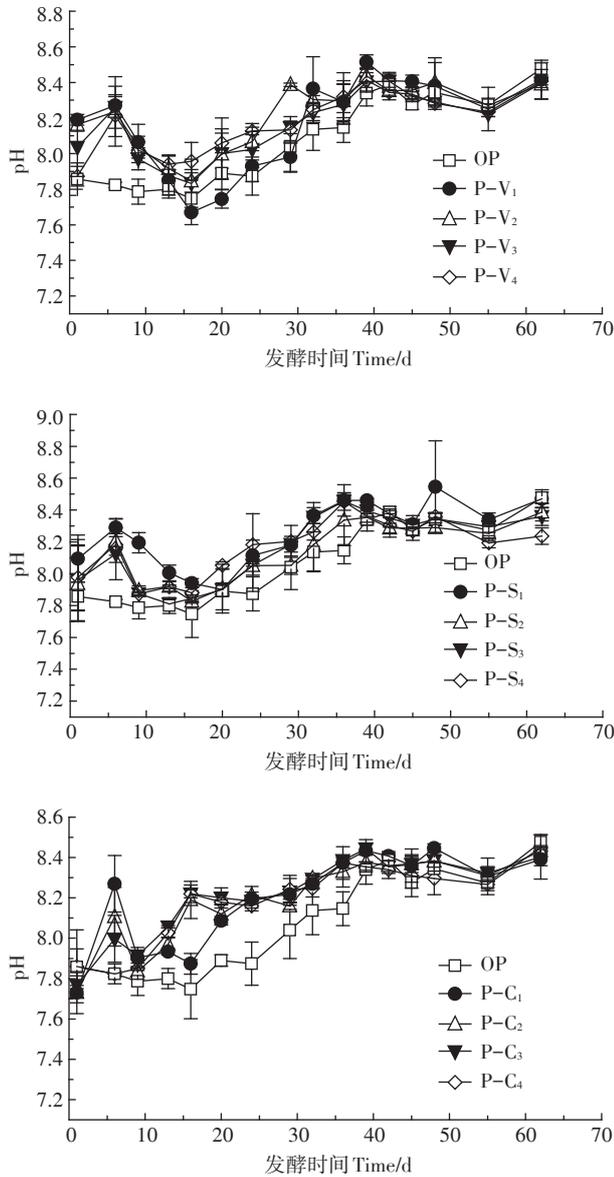


图2 厌氧干发酵pH值变化情况

Figure 2 Variations of pH during SS-AD

VS 甲烷产率分别达到  $106.4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $126.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与 P-C 和 P-V 组不同, P-S<sub>1</sub> 组甲烷产率较 OP 提高了 93.8%, 显著高于 P-V<sub>1</sub> 和 P-C<sub>1</sub>, 但当添加比例提高至 10%~20% 时效果不再明显。生物炭、蛭石和海泡石对甲烷产率的促进作用一方面对体系中 pH 值变化具

有一定的缓冲能力, 可以为产甲烷菌提供更加适宜的环境, 这在高有机负荷的厌氧干发酵体系中非常重要<sup>[26-27]</sup>。同时, 多孔结构和丰富的比表面积对发酵抑制物质如氨氮(游离氨)、H<sub>2</sub>S 等具有很好的吸附性能。与蛭石和海泡石相比, 生物炭具有更好的效果主要是因为生物炭表面富含的 K、Ca 等离子是微生物生长发育不可或缺的组成成分, 提高发酵体系中 K 离子浓度水平, 可促进富含蛋白类原料的生物降解, 刺激脱氢酶活性从而提高厌氧发酵微生物的生存能力<sup>[28]</sup>。另外, 生物炭具有导电性, 被证明能够促进甲烷古菌和互营菌之间的种间电子直接传递(DIET), 从而提高产甲烷效率<sup>[29-30]</sup>, 这可能是高有机负荷下添加生物炭具有更佳甲烷产率的重要原因。

用修正的 Gompertz 模型对干发酵累积 VS 产甲烷量进行拟合, 结果表明(表 3), 不同处理的拟合曲线呈现较高的拟合度。OP 组最大 VS 产甲烷速率为  $0.98 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 迟滞期 18.51 d。除 P-V<sub>1</sub> 组最大 VS 产甲烷速率( $0.88 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )略低于 OP 外, 其他处理均高于 OP 组, 其中 P-V<sub>4</sub>、P-C<sub>4</sub> 组的最大 VS 产甲烷速率分别达到  $3.62 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3.15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相同添加比例下, 发酵迟滞期 P-C < P-V < P-S。在湿式发酵体系中添加生物炭能够有效缩短迟滞期、提高甲烷产率已有报道<sup>[31-32]</sup>, 本研究结果表明厌氧干发酵中添加生物炭具有相似的作用。用修正的 Gompertz 模型模拟结果计算日 VS 甲烷产率见图 3c 至图 3e。由图可以看出, 各处理日 VS 产气率变化趋势为先上升后下降, 不同添加剂能够使产气高峰提前, 增加日 VS 甲烷产率, 除 P-V<sub>1</sub> 外添加比例越大效果越明显。实际厌氧干发酵工程中, 可以根据发酵产物利用方式、产气要求等实际情况, 调整添加比例。

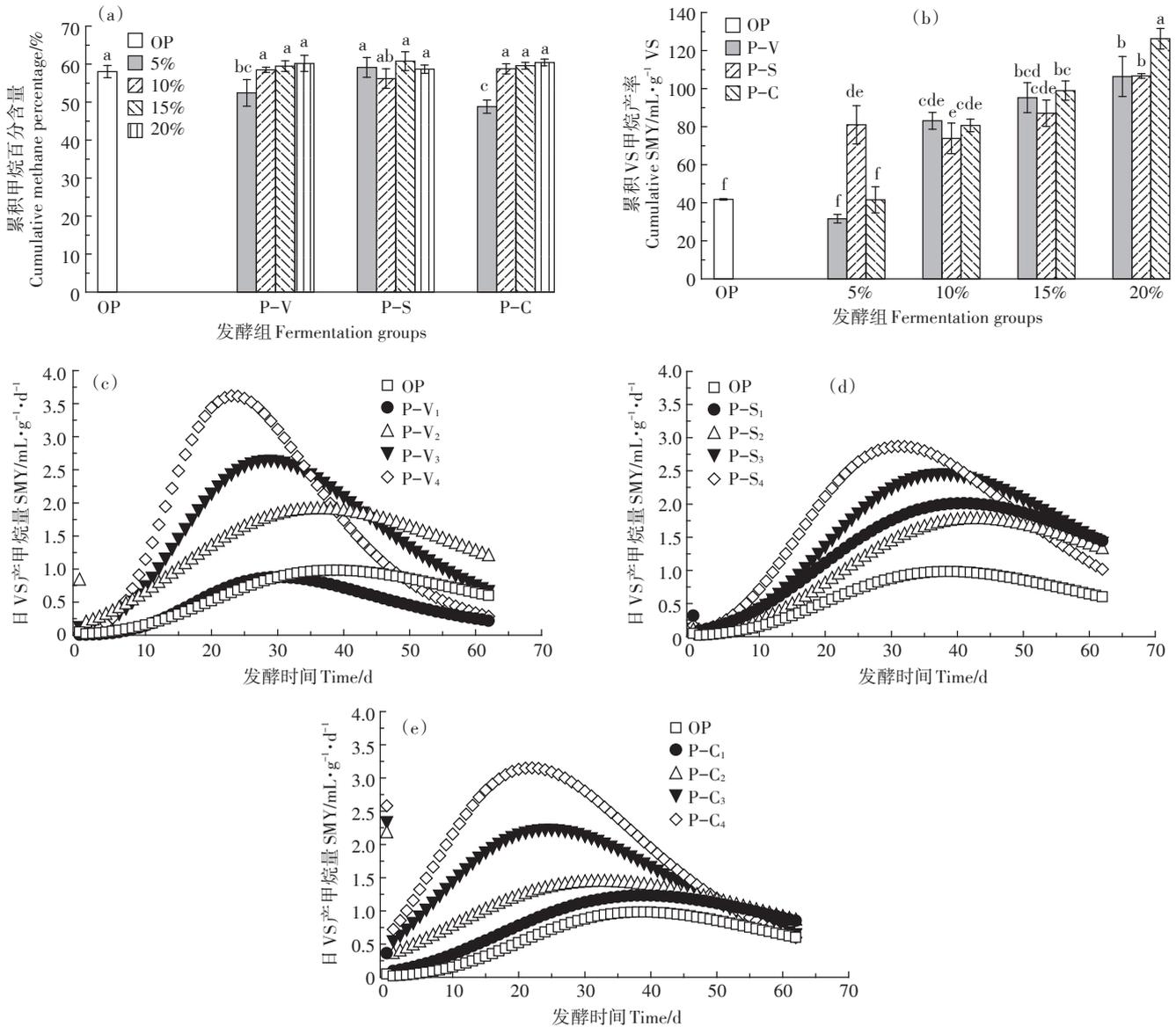
#### 2.4 氨氮质量浓度变化

氨氮是厌氧发酵需要关注的重要指标之一, 其质量浓度过高会抑制微生物的产甲烷作用。图 4 为厌氧干发酵过程中氨氮质量浓度变化曲线, 图中显示, 发酵周期内 OP、P-V、P-S 和 P-C 处理的氨氮质量浓度均呈缓慢升高趋势, 总体随添加比例的增加而降

表3 修正的 Gompertz 方程参数

Table 3 Parameters of modified Gompertz model

项目 Items	OP	P-V <sub>1</sub>	P-V <sub>2</sub>	P-V <sub>3</sub>	P-V <sub>4</sub>	P-S <sub>1</sub>	P-S <sub>2</sub>	P-S <sub>3</sub>	P-S <sub>4</sub>	P-C <sub>1</sub>	P-C <sub>2</sub>	P-C <sub>3</sub>	P-C <sub>4</sub>
$P/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	52.6	33.3	116.9	105.9	108.3	123.4	106.4	127.9	127.0	76.8	95.1	107.8	133.2
$R_m/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.98	0.88	1.92	2.64	3.62	2.01	1.76	2.45	2.87	1.23	1.17	2.23	3.15
$\lambda/\text{d}$	18.51	15.72	13.40	13.37	11.85	17.73	20.34	17.98	14.51	15.53	7.92	6.11	5.78
$R^2$	0.995	0.996	0.980	0.994	0.994	0.992	0.996	0.990	0.992	0.990	0.969	0.976	0.982



不同小写字母表示处理间差异显著( $P < 0.05$ )

Different lowercase letters indicate significant differences ( $P < 0.05$ ) among different treatments

图3 累积甲烷百分含量(a)、累积 VS 甲烷产率(b)和日 VS 甲烷产量(c、d、e)变化情况

Figure 3 Variations of cumulative methane percentage (a), cumulative special methane yield (b) and specific methane yield (c, d, e) during SS-AD experiment

低。有研究表明,在厌氧湿发酵中氨氮质量浓度高于  $4.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时产甲烷菌失去活性<sup>[33]</sup>。陈闯等<sup>[34]</sup>对猪粪的干发酵研究结果显示,当氨氮质量浓度从  $2.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  升高到  $3.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  时,产气速率降低 74.1%。本研究中,发酵前期不同处理氨氮质量浓度基本高于  $3.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,第 20 d 后高于  $3.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。综合各处理产气情况,P-V、P-S 和 P-C 组添加比例为 20% 时,分别在第 23、31 d 和第 21 d 达到组内日 VS 甲烷产率最大值,分别是  $3.62$ 、 $2.87 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3.15 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,与之对应的氨氮质量浓度为  $4.5$ 、 $4.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $4.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,说明试验

中较高的氨氮质量浓度没有对发酵产气产生明显抑制,原因可能是添加剂的加入增加了体系的缓冲能力,使氨氮主要以铵态氮形式存在,游离氨的毒性减弱,与 Pan 等<sup>[24]</sup>研究结果一致。蛭石主要通过阳离子交换作用吸附氨氮,而且阳离子交换速率快<sup>[35]</sup>,当发酵体系中氨氮浓度较高时,具有一定的竞争吸附优势。另外,氨氮被吸附后,促使游离氨向铵态氮转化从而减轻对产甲烷微生物的抑制作用。海泡石表面有大量的酸性和碱性中心,具有较强的极性,能够优先吸附极性较强的物质,近年研究表明,海泡石的微

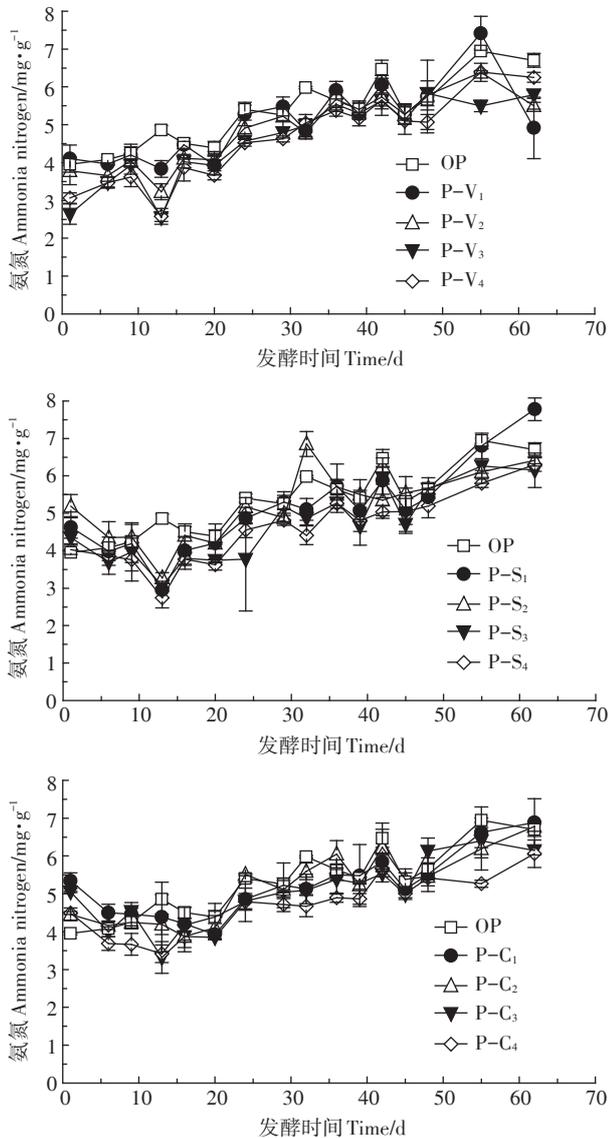


图4 厌氧干发酵过程中氨氮质量浓度变化

Figure 4 Variation of ammonia nitrogen in SS-AD

孔体积及非微孔型表面积对  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等具有很好的吸附性,从而减轻氨氮对产甲烷微生物活性的抑制<sup>[36]</sup>。

### 3 结论

(1) 蛭石、海泡石和生物炭3种添加剂能够缓解猪粪厌氧干发酵的酸抑制,提高甲烷产率,总体上生物炭效果优于蛭石和海泡石。

(2) 相比蛭石和海泡石,生物炭能显著缩短迟滞期,对缩短发酵周期具有重要作用,当添加比例为20%时,累积VS甲烷产率达到  $126.2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,迟滞期缩短至5.78 d。

(3) 综合考虑,生物炭、蛭石和海泡石添加比例分

别选择为10%、10%和5%,实际应用中可以根据发酵产气及发酵后残余物的利用方式等实际情况,适当调整添加比例。

(4) 添加剂的加入能促进厌氧发酵性能,主要体现在缓解有机酸积累、增加发酵体系缓冲能力及对发酵体系有毒有害物质的吸附等。

#### 参考文献:

- [1] 王 霜, 邓良伟, 王 兰, 等. 猪场粪污中重金属和抗生素的研究现状[J]. 中国沼气, 2016, 34(4): 25-33.  
WANG Shuang, DENG Liang-wei, WANG Lan, et al. The heavy metals and antibiotics in swine manure: A review[J]. *China Biogas*, 2016, 34(4): 25-33.
- [2] 路朝阳, 汪宏杰, 于景民, 等. 农村废弃物厌氧干发酵技术研究进展[J]. 河南化工, 2015, 32(2): 7-11.  
LU Chao-yang, WANG Hong-jie, YU Jing-min, et al. Research progress of dry-anaerobic fermentation technology for rural waste[J]. *Henan Chemical Industry*, 2015, 32(2): 7-11.
- [3] Schafer W, Lehto M, Teye F. Dry anaerobic digestion of organic residues on farm: A feasibility study[R]. Finland: MTT Agrifood Research Finland, 2006.
- [4] 杜 静, 朱德文, 钱玉婷, 等. 导气措施与渗滤液回流方式对干发酵产沼气影响中试[J]. 农业机械学报, 2013, 44(2): 143-148.  
DU Jing, ZHU De-wen, QIAN Yu-ting, et al. Effect of gas guide measurement and leachate-recirculation on gas production from dry fermentation[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(2): 143-148.
- [5] Sponza D T, Ağdağ O N. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(12): 2157-2165.
- [6] 井良霄, 邱 凌, 李自林, 等. 接种物对秸秆猪粪混合干式厌氧发酵产沼气的的影响[J]. 农机化研究, 2013, 35(7): 237-240.  
JING Liang-xiao, QIU Ling, LI Zi-lin, et al. The influence of inoculum on high-solids anaerobic digestion about corn wastes and pig manure for biogas production[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2013, 35(7): 237-240.
- [7] 郑 盼, 尹 芳, 张无敌, 等. 添加活性炭的猪粪厌氧干发酵研究[J]. 中国沼气, 2018, 36(1): 54-57.  
ZHENG Pan, YIN Fang, ZHANG Wu-di, et al. Anaerobic dry fermentation of pig manure with addition of activated carbon[J]. *China Biogas*, 2018, 36(1): 54-57.
- [8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211-281.  
State Environmental Protection Administration. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater[M]. 4th Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 211-281.
- [9] 胡荣笃. 用乙酸计量各种脂肪酸时的换算方法[J]. 中国沼气, 1995, 13(2): 46-47.  
HU Rong-du. Conversion of various fatty acids with acetic acid[J]. *China Biogas*, 1995, 13(2): 46-47.

- [10] Zhang W Q, Lang Q Q, Wu S B. 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.
- [11] Li D W, Zhou T, Chen L. Using porphyritic andesite as a new additive for improving hydrolysis and acidogenesis of solid organic wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23):5594-5599.
- [12] 孔德望. 猪粪厌氧干发酵产气性能与微生物群落结构研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2018.  
KONG De-wang. Biogas production and microbial community in solid-state anaerobic digestion of swine manure[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018.
- [13] Zhu J, Yang L, Li Y. Comparison of premixing methods for solid-state anaerobic digestion of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175:430-435.
- [14] Martin D J. Mass transfer limitations in solid-state digestion[J]. *Biotechnology Letters*, 1999, 21(9):809-814.
- [15] Wang G, Li Q, Gao X, et al. Synergetic promotion of syntrophic methane production from anaerobic digestion of complex organic wastes by biochar: Performance and associated mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250:812-820.
- [16] Lu F, Luo C, Shao L, et al. Biochar alleviates combined stress of ammonium and acids by firstly enriching *Methanosarcina*, and then *Methanobrevibacterium*[J]. *Water Research*, 2016, 90:34-43.
- [17] Wang Y Y, Zhang W L, Wang J B. Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2009, 33:848-853.
- [18] Ghosh S. Novel twophase anaerobic gasification with solid-bed acid digestion in tandem with fixed-film methane fermentation[C]. London: International Gas Research Conference, 1983.
- [19] 王小伟, 李文哲, 罗立娜, 等. 补料频率对牛粪料液酸化效果的影响[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2):934-938.  
WANG Xiao-wei, LI Wen-zhe, LUO Li-na, et al. Effect of feeding frequency on acidification characters of cattle manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(2):934-938.
- [20] Wang Y, Zhang Y, Meng L, et al. Hydrogen-methane production from swine manure: Effect of pretreatment and VFAs accumulation on gas yield[J]. *Biomass Bioenergy*, 2009, 33(9):1131-1138.
- [21] Xie S, Hai F I, Zhan X M, et al. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 222:498-512.
- [22] 潘君廷. 生物炭介导的鸡粪厌氧消化特性及机理研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学, 2016.  
PAN Jun-ting. Study on characteristics and mechanism of biochar-mediated anaerobic digestion of chicken manure[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2008.
- [23] Watanabe R, Tada C, Bada Y, et al. Enhancing methane production during the anaerobic digestion of crude glycerol using Japanese cedar charcoal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 150:387-392.
- [24] Pan J T, Ma J Y, Liu X X, et al. Effects of different types of biochar on the anaerobic digestion of chicken manure[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275:258-265.
- [25] Zhao Z Q, Zhang Y B, Woodard T L, et al. Enhancing syntrophic metabolism in up-flow anaerobic sludge blanket reactors with conductive carbon materials[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 191:140-145.
- [26] 宇文超岁, 李倩, 陈荣, 等. 生物炭对严重酸积累的甲烷发酵系统快速恢复的促进效果[J]. 环境工程, 2018, 36(12):155-159, 170.  
YUWEN Chao-sui, LI Qian, CHEN Rong, et al. Promotive effect of biochar on rapid recover of methane fermentation system from severe acid accumulation[J]. *Environmental Engineering*, 2018, 36(12):155-159, 170.
- [27] Romero-Güiza M S, Vila J, Mata-Alvarez J, et al. The role of additives on anaerobic digestion: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58:1486-1499.
- [28] Li J, Shi W S, Jiang C W, et al. Evaluation of potassium as promoter on anaerobic digestion of saline organic wastewater[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 266:68-74.
- [29] Chen S, Rotaru A-E, Shrestha P M, et al. Promoting interspecies electron transfer with biochar[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4:5019.
- [30] Barua S, Dhar B R. Advances towards understanding and engineering direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244:698-707.
- [31] 许彩云, 靳红梅, 常志州, 等. 麦秸生物炭添加对猪粪中温厌氧发酵产气特性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(6):1167-1172.  
XU Cai-yun, JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou, et al. Effect of biochar pyrolyzed from wheat straws at different temperatures on biogas production characteristics of pig manure during mesophilic digestion[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(6):1167-1172.
- [32] 刘春软, 童巧, 汪晶晶, 等. 不同添加剂对猪粪厌氧发酵的影响[J]. 中国沼气, 2018, 36(5):30-35.  
LIU Chun-ruan, TONG Qiao, WANG Jing-jing, et al. Effect of different additives on anaerobic fermentation of pig manure[J]. *China Biogas*, 2018, 36(5):30-35.
- [33] Procházka J, Dolejš P, Josef M, et al. Stability and inhibition of anaerobic processes caused by insufficiency or excess of ammonia nitrogen[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 93(1):439-447.
- [34] 陈闯, 邓良伟, 信欣, 等. 上推流厌氧反应器连续干发酵猪粪产沼气试验研究[J]. 环境科学, 2012, 33(3):1033-1040.  
CHEN Chuang, DENG Liang-wei, XIN Xin, et al. Continuous dry fermentation of pig manure using up plug-flow type anaerobic reactor[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(3):1033-1040.
- [35] 张佳萍. 蛭石在除氮技术中的应用研究[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(3):45-49.  
ZHANG Jia-ping. The application and research of vermiculite in nitrogen removing technology[J]. *Environmental Monitoring and Forecasting*, 2012, 4(3):45-49.
- [36] Molina-Sabio M, Caturla F, Rodríguez-Reinoso F, et al. Porous structure of a sepiolite as deduced from the adsorption of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 47(2):389-396.