

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.020

牛粪高温干式厌氧发酵产沼气性能试验*

李道义¹ 李树君² 刘天舒² 黄希国² 吴丽丽² 景全荣²

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

摘要: 研究了牛粪原料高温(55℃)干式厌氧发酵过程中产气效果和物料参数的变化规律。结果表明:接种比例3:10、8 r/min 连续搅拌条件下,物料 TS(总固体)产气率为 311 mL/g,甲烷平均体积分数为 57.1%,平均容积产气率为 2.73 L/(L·d);容积产气率在第3天达到最高,为 5.23 L/(L·d);反应初期挥发性脂肪酸迅速积累,1 d 后即达到峰值,随后迅速减少;在反应初期 pH 值略有下降,随后逐渐升高;氨氮质量浓度和总碱度则一直呈上升趋势。

关键词: 牛粪 沼气 高温干式厌氧发酵 性能试验

中图分类号: S216.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)03-0110-04

Dry Thermophilic Anaerobic Digestion Performance Test of Dairy Manure for Biogas Producing

Li Daoyi¹ Li Shujun² Liu Tianshu² Huang Xigu² Wu Lili² Jing Quanrong²

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Dry anaerobic digestion of dairy manure under thermophilic temperature (55℃) for biogas producing was investigated, including the effect of different inoculation ratios on biogas producing, and the changes of biogas and methane producing, pH value, concentrations of ammonia, volatile fatty acid and total alkalinity during digestion. Inoculated dairy manure (the ratio of inoculums and dairy manure was 3:10) was anaerobically digested 15 days under continuous mechanized mixing (8 r/min), and total solid biogas production, average daily biogas production, the maximum daily production and the average content of methane reached to 311 mL/g, 2.73 L/(L·d), 5.23 L/(L·d) (3rd day) and 57.1%, respectively.

Key words: Dairy manure Biogas Dry thermophilic anaerobic digestion Performance test

引言

畜禽粪便的处理是所有规模化畜禽养殖业必须面对的问题。畜禽粪便在自然分解过程会释放病原菌、营养物、甲烷、氨和臭气等污染物。对这种有机废弃物的分解过程如不加以控制,将会导致大范围的土壤、水和空气污染^[1]。利用厌氧发酵技术,能同时实现有机废弃物的减量化、能源化和资源化目标,是处理畜禽粪便的重要手段^[2-3]。据估算,2006

年全国大型畜禽养殖场粪污产量约为 3.2×10^7 t, 产沼气潜力达 1.0×10^{10} m³^[2]。

随着能源和环境问题的日益突出,厌氧发酵作为一种处理有机废弃物并能回收能源的环境工程技术,受到了广泛关注^[2-3]。干式厌氧发酵技术具有节水、废水产生量少和产气效率高等优点,已经成为厌氧发酵技术的研究热点^[3]。

本文以牛粪为原料,对高温干式厌氧发酵反应的接种比例、产气效率和反应过程物料变化进行研

收稿日期: 2012-03-20 修回日期: 2012-05-12

* 国际科技合作项目(2010DFB60680)

作者简介: 李道义, 博士生, 主要从事生物质能工程技术研究, E-mail: daoyili@126.com

通讯作者: 李树君, 研究员, 博士生导师, 主要从事农副产品加工、生物质能和生物复合材料研究, E-mail: lisj@caams.org.cn

究,以验证干式厌氧发酵处理畜禽粪便的可行性。

1 试验材料与方法

1.1 试验原料

牛粪取自中国农机院良种奶牛繁育中心,4℃冷藏备用。

接种物:取牛粪中温厌氧发酵剩余物,在厌氧条件下逐渐升温至55℃(2℃/d)。在55℃条件下,每隔2~3 d添加适量牛粪,直至发酵物料的浓度适当后,停止添加牛粪。当物料产气基本停止后,发酵液用作启动牛粪高温干式厌氧发酵反应的接种物^[4]。

牛粪和初始接种物的总固体(Total solid, TS)质量分数、pH值、氨氮质量浓度、挥发性脂肪酸(Volatile fatty acid, VFA)质量浓度和总碱度(Total alkalinity content, TAC)等理化指标如表1所示。

表1 发酵原料理化参数

Tab. 1 Characteristics of dairy manure and inoculum

发酵原料	总固体质量分数/%	pH值	氨氮质量浓度/ mg·L ⁻¹	挥发性脂肪酸质量浓度/ mg·L ⁻¹	总碱度/ mg·L ⁻¹
牛粪	17.16	6.88	450	9 040	13 900
初始接种物	12.80	8.10	1 750	22 000	6 000

1.2 接种比例的优化

发酵装置为500 mL试剂瓶。按表2中比例加入牛粪和接种物,混合均匀后密封,置于(55±0.5)℃的恒温水浴,总反应时间设定为15 d。采用排水集气法收集反应所产生的气体。

表2 接种量优化试验设计

Tab. 2 Test design of inoculation ratio optimizing

批号	接种物质量/g	牛粪质量/g	接种比例
1	15	150	1:10
2	30	150	1:5
3	45	150	3:10
4	75	150	1:2
5	150	150	1:1

1.3 发酵过程产气参数和物料参数的测定

按照接种比例优化结果,利用实验室自制的干式厌氧发酵罐进行放大试验。如图1所示,干式厌氧发酵由卧式厌氧发酵罐罐体(Φ219 mm×600 mm,总容积约20 L,不锈钢材质)、机械搅拌装置(双螺带,转速可调,5~32 r/min)、保温增温系统(由循环热水夹套Φ250 mm×550 mm、热水箱、温度电极和循环水泵组成,温度可调,25~60℃)和集气装置(有机玻璃材质,内置饱和食盐水)组成,发酵

罐设置取样口和观察孔。搅拌装置配有变频器和时间继电器,可对转速和搅拌间隔时间进行调节。

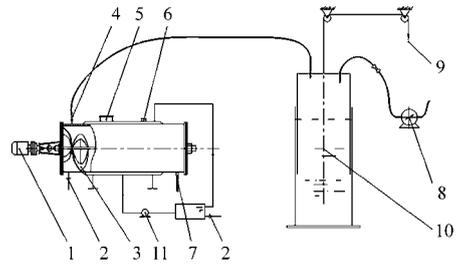


图1 干式厌氧发酵罐示意图

Fig. 1 Setup of dry anaerobic digester

1. 电动机和减速机
2. 温度电极
3. 双螺带桨叶
4. 气体出口
5. 进料口
6. 观察孔
7. 取样口
8. 湿式气体流量计
9. 重物
10. 集气筒
11. 热水泵

试验过程采用低速连续机械搅拌,以保证反应过程物料均匀。反应温度设定为(55±0.5)℃,转速为8 r/min。每日测定气体产量和甲烷含量,并取样测定反应物料的各项指标。

氨氮质量浓度采用半微量滴定法测定,挥发性脂肪酸质量浓度采用蒸馏滴定法测定,总碱度采用酸碱滴定法测定,甲烷体积分数按文献[5]方法测定。游离氨质量浓度根据pH值和氨氮质量浓度,按文献[6]方法计算。

2 结果与讨论

2.1 接种比例对产气的影响

在干式厌氧发酵过程中,物料的固形物含量高、流动性差,传质过程非常困难。因而,接种操作对于干式厌氧发酵的顺利进行起到非常重要的作用。接种量不足时,挥发性有机酸常因不能被微生物迅速降解而过度累积,导致pH值下降,使系统效率下降,甚至运行失败。加大接种量,能加速反应进程,提升系统运行稳定性^[3]。但过大的接种比例不仅会增加工艺难度,还可能会降低批式厌氧反应器的处理效率^[4]。合适的接种量除确保反应顺利启动外,还应该兼顾物料产气率和容积产气率。

不同接种比例条件下,沼气日产量随时间变化情况见图2。从图中看出:接种比例为3:10、1:2和1:1时,第2天即达到产气高峰;而接种比例为1:10和1:5时,产气高峰于第3天达到。由此可见,接种比例越高,产气高峰出现越快,且峰值越高。同时,5组试验均在第5~9天出现产气二次高峰,且接种量越大,二次高峰的出现时间越早、峰值越高。出现二次产气高峰与菌群逐渐适应发酵环境以及厌氧发酵条件逐渐改善有关。从图2可以看出,产气二次高峰过后,气体日产量迅速下降,直至反应完全,且接

种量越大,下降越剧烈。这再一次证明,提高接种量有助于加快厌氧发酵反应速度,缩短启动时间。

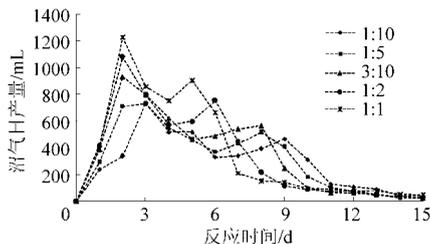


图2 不同接种比例下沼气日产量的比较

Fig.2 Comparison of daily biogas production with different inoculation ratio

表3列出了不同接种比例条件下的TS产气率和平均容积产气率。当接种比例为3:10时,产气效果最佳,物料产气率和平均容积产气率均比较理想,分别为208.2 mL/g和1.83 L/(L·d)。

试验结果显示,较小的接种比例时,也能实现反应的正常启动。但在实际的干式厌氧发酵工程中,接种物和物料通常难以充分搅拌,需适当提高接种比例,以确保反应的顺利启动和运行,同时获得较好的物料产气率和容积产气率。因此,后续在干式厌氧发酵罐中进行的放大试验采用3:10的接种比例。此接种比例和文献[4]报道基本一致。

表3 接种比例对物料TS产气率和容积产气率的影响

Tab.3 Comparison of biogas yield per TS and per feed volume with different inoculation ratio

接种比例	物料TS产气率/	平均容积产气率/
	mL·g ⁻¹	L·(L·d) ⁻¹
1:10	177.74	1.85
1:5	190.40	1.82
3:10	208.20	1.83
1:2	207.03	1.58
1:1	222.96	1.28

2.2 反应过程的产气变化

加入3.05 kg接种物和10.05 kg牛粪后,干式厌氧发酵罐(见图1)中的料液填充率约为65%,和大多数卧式厌氧反应器的料液填充率相当^[3]。反应实现了快速启动,并取得了较好的产气效果。气体日产量和甲烷体积分数随时间变化情况见图3。从图中可以看出,沼气日产量在第3天达到高峰,此时反应物容积产气率达到5.23 L/(L·d)。反应进行至第10天之后,沼气日产量迅速下降,至第12天之后产气几近停滞。在反应第1天,甲烷体积分数仅为26.7%,之后迅速升高,并稳定在57%~62%之间。初期甲烷体积分数偏低的主要原因为:此时反应主要处于水解酸化阶段,产生大量CO₂,而产甲烷菌还未活跃;且开始阶段发酵罐中存在的空气进

一步降低了沼气中的甲烷体积分数。

反应15 d后,TS产气率和平均容积产气率分别为311 mL/g和2.73 L/(L·d),甲烷平均体积分数为57.1%。可见,采用高温厌氧发酵^[7]和机械搅拌^[8],能获得较好的产气效果。

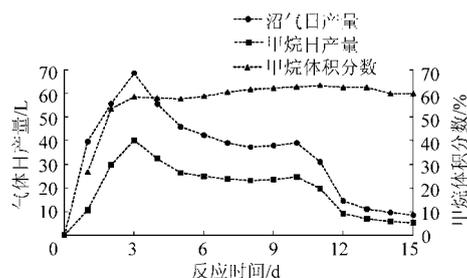


图3 气体日产量和甲烷体积分数随反应时间的变化

Fig.3 Changes of daily biogas producing, methane producing and methane content during digestion

2.3 反应过程的物料变化

pH值、VFA质量浓度和TAC是关联紧密的3个参数,对厌氧发酵反应有很大的影响^[9]。通过测定pH值、VFA/TAC(挥发性脂肪酸质量浓度与总碱度的比值)以及产气指标可以判断厌氧反应所处的状态。pH值7.2~7.8时产沼气速率较快,pH值过低或过高都会降低微生物的生长速率和沼气的产气率,改变厌氧菌群间的平衡,甚至使微生物的形态和细胞结构发生改变^[9]。当VFA质量浓度迅速升高时,常导致pH值降低、甲烷体积分数下降、产气效率降低甚至产气停止,即发生“酸败”现象^[9-10]。VFA的过度积累,也会抑制纤维素的水解,使得水解成为限速反应^[9-10]。而反应物料中如具有相对高的TAC,则可以对有机酸引起的pH值变化起到缓冲作用,对反应的稳定性起重要作用^[11]。当VFA/TAC超过0.8时,水解酸化反应占主导地位,此时,VFA迅速积累,导致厌氧反应器内的pH值下降,易产生“酸败”现象,沼气中甲烷体积分数也较低^[11]。

干式厌氧发酵罐中反应液液的pH值、VFA质量浓度和总碱度、VFA/TAC的变化情况见图4、5。从图4、5可以得出:pH值在反应初期略有下降,在1 d后达到最低值(7.36),之后逐渐升高,到反应末期pH值接近8.0;VFA在反应初期迅速积累,在1 d后达到最高值,此时对应的pH值也为最低值,之后,VFA质量浓度逐渐降低;TAC则随反应进行逐渐升高;在反应的初始时期,VFA/TAC值迅速升高,1 d后达到最高值,为1.37,随后迅速降至0.73(第2天),之后逐渐降低。可见,在反应初始时期,水解酸化反应占主导地位,此时VFA迅速积累,使反应处于一种“亚稳定”阶段。根据厌氧发酵理论,VFA和氨氮主要在水解酸化阶段产生^[6,8]。牛粪中具有

较高的氮含量,在水解酸化过程中逐渐降解成氨氮,对 pH 值变化起到了缓冲作用,并使 pH 值保持在较高的水平,不易产生“酸败”现象^[6]。

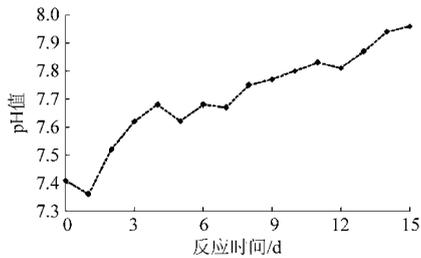


图4 pH 值随反应时间的变化

Fig. 4 Change of pH value during digestion

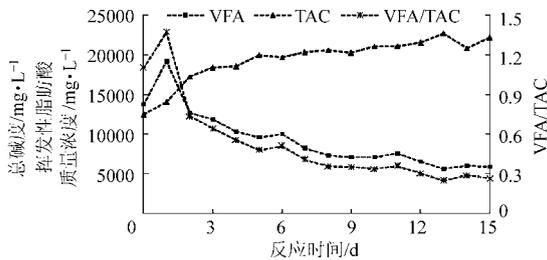


图5 挥发性脂肪酸质量浓度、总碱度和 VFA/TAC 随反应时间的变化

Fig. 5 Changes of VFA concentration, TAC and VFA/TAC during digestion

厌氧反应的抑制物很多,如氨、硫化物、重金属、盐、抗生素等^[10]。畜禽粪便中氮含量较高,且碳氮比偏低,在厌氧发酵过程中有机氮被代谢成氨氮的形式^[6]。因此,对于畜禽粪便而言,氨氮抑制最为常见^[6,10]。在干式厌氧发酵系统中,所产生的氨氮无法通过水来稀释,氨氮抑制影响更为显著^[10]。

料液氨氮和游离氨质量浓度变化情况如图6所示,氨氮和游离氨的质量浓度随反应时间一直呈上升趋势。氨氮在反应初期迅速积累,之后平缓上升。根据厌氧发酵理论,氨氮只在水解酸化阶段产生^[8],可知牛粪高温干式厌氧发酵的水解酸化反应

主要集中在反应的前两天。游离氨的浓度在反应初期增长平缓,但反应后期迅速上升。这可能是导致反应后期气体产量迅速降低(见图3)的原因之一。通过驯化菌群、采用两相厌氧发酵工艺可以提高厌氧发酵系统对氨氮的耐受能力^[5,9];采用混合发酵,调整物料的碳氮比,也有利于减少氨氮抑制的发生,提高系统的稳定性^[1,9]。

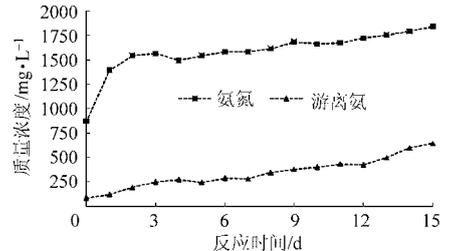


图6 氨氮和游离氨浓度随反应时间的变化

Fig. 6 Changes of NH_4^+ -N and free ammonia concentration during digestion

采用高温厌氧发酵工艺,能有效杀灭畜禽粪便中的致病菌、虫卵和野草种子^[3]。经高温干式厌氧发酵处理后,牛粪的总固体质量分数降至12.76%,氨氮质量浓度提高至1840 mg/L,可以作为优质有机肥用于农业生产。

3 结论

研究表明,高温干式厌氧发酵工艺是一种技术上可行的牛粪资源化、能源化利用方式:

- (1) 产气效果好,物料产气率和容积产气率高,反应周期短。
- (2) 接种比例为3:10时,能获得较好的物料产气率和容积产气率。
- (3) 牛粪厌氧反应过程不易发生“酸败”,但比较容易发生氨氮抑制。
- (4) 发酵残留物中氨氮质量浓度高,适合用作有机肥。

参 考 文 献

- 1 Maritza M C, Zohrab S, Adrian H, et al. Anaerobic digestion of municipal solid waste and agricultural waste and the effect of co-digestion with dairy cow manure[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(17): 8288 ~ 8293.
- 2 董仁杰,伯恩哈特·蓝宁阁(奥). 沼气工程与技术[M]. 北京:中国农业出版社,2011.
- 3 王洪涛,鲁文静. 农村固体废物处理处置与资源化技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,2006.
- 4 马传杰,花日茂,郭亮. 接种量对牛粪厌氧干发酵的影响[J]. *家畜生态学报*, 2008, 29(5): 81 ~ 84.
Ma C J, Hua R M, Guo L. Effect of inoculation concentration on dry anaerobic fermentation [J]. *Acta Ecologiae Animalis Domastici*, 2008, 29(5): 81 ~ 84. (in Chinese)
- 5 Demirer G N, Chen S. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(11): 3542 ~ 3549.
- 6 Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring B K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition [J]. *Bioresource Technology*, 1993, 42(2): 159 ~ 166.
- 7 Lowe S E, Jain M K, Zeikus J G. Biology, ecology, and biotechnological applications of anaerobic bacteria adapted to environmental stresses in temperature, pH, salinity, or substrates [J]. *Microbiological Reviews*, 1993, 57(2): 451 ~ 509.

- 3 Li J, van Heiningen A R P. Kinetics of CO₂ gasification of fast pyrolysis black liquor char[J]. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, 1990, 29(9): 1 776 ~ 1 785.
- 4 Li J, van Heiningen A R P. Kinetics of gasification of black liquor char by steam [J]. *Industrial Engineering & Chemistry Research*, 1991, 30(7): 1 594 ~ 1 601.
- 5 武书彬, 谭扬, 郭伊丽, 等. 黑液的热失重特性及其动力学分析[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2007, 35(6): 59 ~ 63.
Wu Shubin, Tan Yang, Guo Yili, et al. Thermogravimetric properties of black liquor and corresponding kinetic analysis [J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2007, 35(6): 59 ~ 63. (in Chinese)
- 6 Faix O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy [J]. *Holzforchung*, 1991, 45 (Supp.): 21 ~ 27.
- 7 Sun R C, Tomkinson J. Fractional separation and physico-chemical analysis of lignins from the black liquor of oil palm trunk fibre pulping [J]. *Separation and Purification Technology*, 2001, 24(3): 529 ~ 539.
- 8 Sun X F, Xu F, Sun R C, et al. Characteristics of degraded lignins obtained from steam exploded wheat straw [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(2): 245 ~ 256.
- 9 Zou J, Yang B, Gong K, et al. Effect of mechanochemical treatment on petroleum coke-CO₂ gasification [J]. *Fuel*, 2008, 87(6): 622 ~ 627.
- 10 Connolly T S. CO₂ pyrolysis and gasification black liquor char [D]. Orono; the University of Maine, 2006.
- 11 Chen S G, Yang R T. The active surface species in alkali-catalyzed carbon gasification: phenolate (C—O—M) groups vs clusters (particles) [J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 141(1): 102 ~ 113.
- 12 Wag K J, Frederick W J, Dayton D C, et al. Characterization of black liquor char gasification using thermogravimetry and molecular beam mass spectrometry, further advances in the forest products industries [C]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1997.
- 13 Kapteijn F, Abbel G, Moulijn J A. CO₂ gasification of carbon catalyzed by alkali metals: reactivity and mechanism [J]. *Fuel*, 1984, 63(8): 1 036 ~ 1 042.
- 14 Sams D A, Shadman F. Mechanism of potassium-catalyzed carbon/CO₂ reaction [J]. *AIChE Journal*, 1986, 32(7): 1 132 ~ 1 137.
- 15 Jakab E, Faix O, Till F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, 40 ~ 41(1 ~ 2): 171 ~ 186.
- 16 袁洪友, 阴秀丽, 李志文, 等. 硫酸盐黑液直接苛化与水蒸气气化研究[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(8): 117 ~ 121.
Yuan Hongyou, Yin Xiuli, Li Zhiwen, et al. Kraft black liquor steam gasification with direct causticization [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(8): 117 ~ 121. (in Chinese)

~~~~~

(上接第 113 页)

- 8 Keshtkar A, Meyssami B, Abolhamd G, et al. Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure [J]. *Bioresource Technology*, 2003, 87(1): 113 ~ 124.
- 9 Maritza Argelia Macias-Corral. Biogas production via anaerobic digestion of high-solids livestock manure [D]. New Mexico: New Mexico State University, 2007.
- 10 Ye C, Jay J C, Kurt S C. Inhibition of anaerobic digestion process; a review [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4 044 ~ 4 064.
- 11 纪轩. 废水处理技术问答 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- 12 景全荣, 黄希国, 吴丽丽, 等. 连续干式厌氧发酵中试系统设计与试验 [J]. *农业机械学报*, 2012, 43(增刊): 186 ~ 189.  
Jing Quanrong, Huang Xiguo, Wu Lili, et al. Design and experiment of dry anaerobic digestion pilot plant for biogas producing [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(Supp.): 186 ~ 189. (in Chinese)
- 13 李道义, 李树君, 刘天舒, 等. 搅拌对牛粪干式厌氧发酵效果的影响 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(2): 117 ~ 120.  
Li Daoyi, Li Shujun, Liu Tianshu, et al. Effect of mixing on dry anaerobic digestion of dairy manure [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(2): 117 ~ 120. (in Chinese)
- 14 李东, 叶景清, 孙永明, 等. 稻草与牛粪混合连续厌氧消化制备生物燃气研究 [J]. *农业机械学报*, 2013, 44(1): 101 ~ 105, 100.  
Li Dong, Ye Jingqing, Sun Yongming, et al. Continuous anaerobic co-digestion of rice straw and cow manure for biogas production [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(1): 101 ~ 105, 100. (in Chinese)