

养殖场鸡粪废水厌氧发酵产氢性能

冯雅丽¹, 王李娟¹, 李浩然², 田京雷¹, 张 茜¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 在养殖场鸡粪废水中添加米糠提高废水的碳氮比,以经过不同预处理的厌氧活性污泥为接种物,控制发酵温度为 36 ℃,初始 pH 为 5.0,考察污泥预处理及底物质量浓度对发酵产氢的影响,并分析液相末端产物及发酵液化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率. 研究表明,污泥的最佳预处理方法为热处理(100 ℃下加热 15 min),发酵累积生物气产量和氢气产量分别为 1 781 和 1 082.8 mL,是未处理组的 2.52 和 5.85 倍;鸡粪废水的适宜质量浓度为 10 218 mg/L,此时氢气产量为 185.1 mL/g,由 Gompertz 模型对产气量进行非线性拟合得拟合方程,说明该模型可很好地模拟发酵产氢过程;发酵结束后液相末端产物主要转化为乙酸和丁酸等挥发性有机酸,在不同底物质量浓度下 COD 去除率随底物质量浓度先增加后减小,在质量浓度为 10 218 mg/L 时达到 26.9%.

关键词: 生物制氢; 厌氧发酵; 鸡粪废水; 米糠

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2012)08-1258-06

Hydrogen Production by Anaerobic Fermentation From Wastewater in Poultry Farms

FENG Ya-li¹, WANG Li-juan¹, LI Hao-ran², TIAN Jing-lei¹, ZHANG Qian¹

(1. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key State Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Methods of sludge pretreatment and substrate mass concentration influencing fermentation of poultry dung wastewater are investigated in this research. The anaerobic conditions are as follows: temperature is 36 ℃, pH is 5.0, and rice bran fluid is added to increase $w(C)/w(N)$ of wastewater. Meanwhile, terminal product of liquid phase and removal rate of COD of fermentation liquor are also analyzed. Results show that the best method of sludge pretreatment is heat treatment (at 100 ℃ for 15 minutes); the production of cumulative biogas and hydrogen are 1 781 mL and 1 082.8 mL, 2.52 and 5.85 times untreated group, respectively. The optimum mass concentration of poultry dung wastewater is 10 218 mg/L with hydrogen yield as 185.1 mL/g. At the end of fermentation, the products of liquid phase are organic acids such as acetic acid and butyric acid. The removal of COD varies with substrate concentration, which reaches 26.9% at the mass concentration of 10 218 mg/L.

Key words: bio-hydrogen production; anaerobic fermentation; poultry dung wastewater; rice bran

收稿日期: 2010-07-12.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876160); 中央高校专项资金资助项目(FRT-TP-09-002B).

作者简介: 冯雅丽(1967—), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事厌氧发酵产氢技术方面的研究, E-mail: ylfeng126@126.com.

国内利用养殖场废水厌氧发酵制氢的研究才刚起步, 卢怡等^[1]采用恒温厌氧发酵工艺, 进行了鸡粪发酵产氢的试验研究, 鸡粪的产氢潜力为 33.58 mL/g, 但厌氧发酵底物中的碳氮比 ($w(C)/w(N)$) 通过影响微生物的生长、代谢产物的积累等, 对产氢效果影响较大^[2]. 养殖场废水的 $w(C)/w(N)$ 相对较低, 限制了发酵产氢过程. 米糠含有大量淀粉、纤维素和半纤维素等, 是一种高 $w(C)/w(N)$ 有机废弃物^[3], 我国米糠年产量 1 000 万 t, 大部分用作畜禽饲料, 若用于改善畜禽废水质量, 将有效提高产氢效率. 本文对养殖场鸡粪废水进行除渣预处理, 采用米糠为碳源添加剂, 提高发酵液的 $w(C)/w(N)$, 以经不同预处理的厌氧活性污泥为接种菌源进行发酵制氢, 考察污泥酸处理、碱处理和热处理, 以及不同底物质量浓度对厌氧生物制氢的影响, 为养殖场废水的综合处理提供技术依据.

1 材料与方法

1.1 实验原料

1.1.1 养殖场废水的制备

养殖场废水取自京郊某养鸡场, 对鸡粪进行除渣预处理后得到鸡粪废水; 米糠是稻谷加工过程中的农副产物, 占稻谷质量的 5%~8%, 取自浙江某大米加工厂, 在 100 °C 下蒸煮后搅拌成浆状 (以下简称米糠). 加入米糠能提高鸡粪废水的碳氮比. 鸡粪废水及米糠的化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 分别为 7 331 和 22 310 mg/L.

1.1.2 接种污泥和培养液

接种污泥取自北京某污水处理厂的活性污泥, pH = 8.0, 总固体 (total solid, TS) 的质量浓度为 1 594 mg/L, 挥发性固体 (volatile solid, VS) 的质量浓度为 1 102 mg/L. 培养液组成^[4]: NaCl 2.0 g, K_2HPO_4 1.5 g, KH_2PO_4 1.0 g, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.1 g, $MgCl_2$ 0.1 g, L-半胱氨酸 0.5 g, 水 1 000 mL.

1.2 实验装置和方法

实验装置见图 1. 生物制氢反应器体积 500 mL, 温度控制在 36 °C, 气体采用饱和食盐水排水法计量. 实验分 2 组, 一组研究污泥酸处理、碱处理和热处理对产氢效果的影响, 另一组研究不同废水质量浓度对发酵产氢的影响. 将发酵原液加入到生物制氢反应器中, 在 36 °C 下进行厌氧发酵产氢实验, 在实验过程中分析气体成分及体积 (总产气量和总产氢量), 并测量 pH 及 COD 变化.

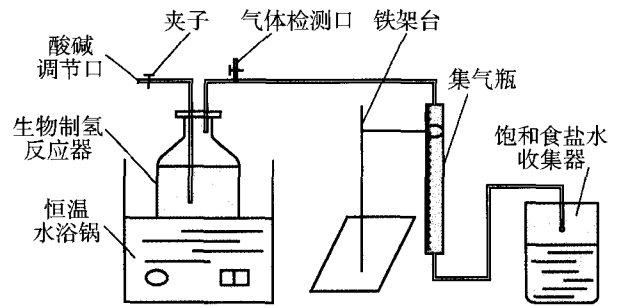


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 分析方法

TS、VS 和 COD 采用标准方法测定^[5]; pH 采用 PHS-25 型 pH 计测定; 收集瓶采集生物气, 利用 GC1100 型色谱仪测定体积分数. 挥发性有机酸测定: 取无菌注射液 1.5 mL, 加入 0.2 mL 质量分数为 34% 的磷酸, 在 12 000 r/min 的转速下离心 10 min, 取 1 mL 上清液加入 GC 小瓶, 利用 GC1100 型气相色谱仪进行检测.

2 结果与讨论

2.1 不同污泥预处理方法对废水发酵产氢的影响

活性污泥中的产氢微生物能形成芽孢, 耐受不利环境的能力比一般微生物强. 采用不同预处理方法抑制污泥中的耗氢微生物, 筛选和富集产氢菌^[6-7]. 实验分 4 组, 1 组对照, 其余 3 组分别进行酸处理 (1.0 mol/L HCl 调节 pH = 3.0, 2 h 后调至 5.0)、碱处理 (1.0 mol/L NaOH 调节 pH = 10.0, 2 h 后调至 5.0) 和热处理 (100 °C 下加热 15 min). 废水 $\rho(COD) = 10\ 245$ mg/L, 分别接入处理后的污泥 10%, 调节 pH = 5.0, 用高纯氮气吹脱反应器中的溶解氧, 使其处于厌氧环境.

相同鸡粪废水质量浓度下, 不同污泥预处理方法对累积产气量和产气延迟时间影响很大, 实累积产气量、氢气产气量、沼气产气量由大到小依次为: 热处理—酸处理—碱处理—不处理. 热处理方式累积生物产气量 1 781 mL, 氢气量 1 082.8 mL. 热处理法可抑制污泥中的产甲烷菌和耗氢菌, 并富集产氢孢子菌^[8], 如梭状芽孢菌 (clostridium bacillus) 和嗜热厌氧菌 (thermal oanaerobacterium) 等, 而未经热处理的污泥含有更多肠道菌和其他非孢子菌, 杂菌多, 产氢效率低. 发酵产氢过程中比氢气产量 (specific hydrogen production rate, SHPR) 与 pH 变化见图 2.

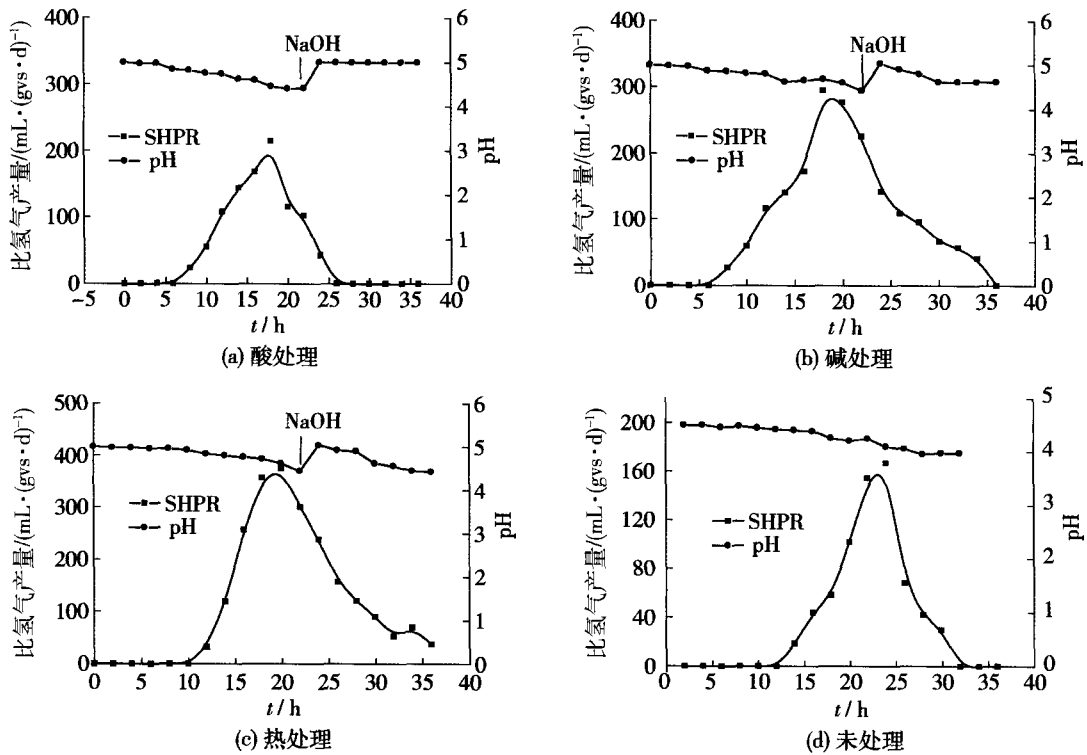


图2 不同污泥预处理对比氢气产量与pH的影响

Fig.2 SHPR and pH for different sludge pretreatments

产氢延迟期 pH 变化不大,但随着反应的进行,产气量显著增加,有机酸进一步积累,pH 降低较快,pH 调节后产气量进一步增加.与热处理方法相比,酸处理 pH 变化稍慢,这是因为经酸处理的厌氧活性污泥中含有少量耗氢菌,耗氢菌利用厌氧发酵过程的挥发性有机酸作为前提物,消耗了一部分酸类物质,而热处理体系中耗氢菌几乎不存在.各种预处理方式下,SHPR 的变化趋势均呈类抛物线状,与微生物生长规律曲线基本一致.污泥热处理方式下 SHPR 最大达 356.4 mL/(gvs·d),明显高于酸碱处理组和对照组.发酵结束时热处理方式下氢气体积和氢气产率都最大,可见污泥经热处理富集了产氢菌.

2.2 不同鸡粪废水质量浓度对发酵产氢的影响

在特定条件下微生物适合的底物质量浓度有一个相对固定的范围^[9],本研究底物质量浓度以 COD 质量浓度来表示.实验分 A、B、C 和 D 四组,加入经热处理污泥 10%,废水质量浓度分别为 2 563、5 123、10 218 和 12 871 mg/L,调节 pH = 5.0.发酵过程中总产气量、氢气体积与发酵时间见图 3,不同废水质量浓度对总产气量有明显影响,当初始废水质量浓度为 10 218 mg/L 时得到最大产气量 1 769 mL,氢气体积 1 058 mL,在鸡粪废水中添加米糠可提高鸡粪废水的产氢潜力.发酵产氢过程中 SHPR 与 pH 变化见图 4.

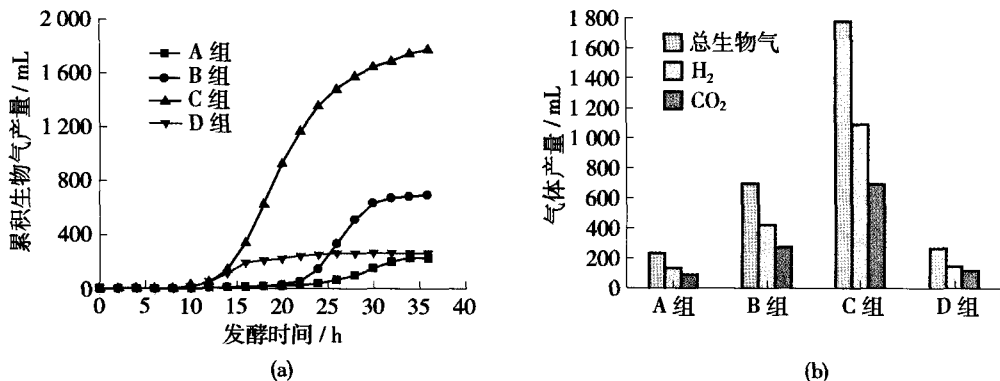


图3 不同废水质量浓度对总产气量影响

Fig.3 Variation of cumulative bio-gas formation with different mass concentrations

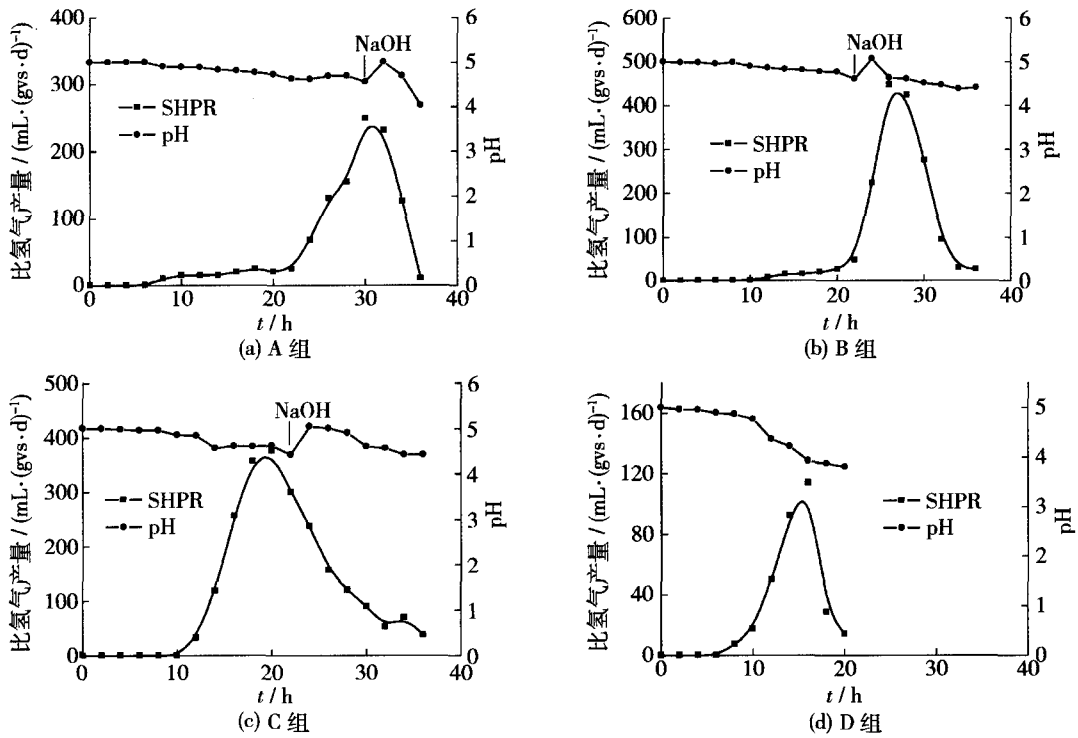


图 4 不同废水质量浓度对比氢气产量与 pH 的影响

Fig. 4 SHPR and pH for different mass concentrations

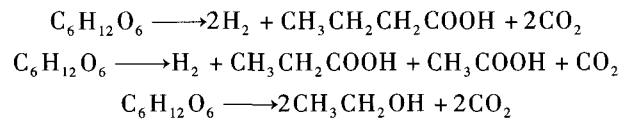
由图 4 可知, 发酵液的初始 pH 控制在 5.0, 发酵过程前段由于延迟时间的影响及产生的中间代谢产物质量浓度低, 前 3 组 pH 变化不大, 而废水质量浓度最大的 D 组最先开始产气, 随着产气速率增加 pH 下降也较快, 20 h 时产氢菌受到抑制, 产氢过程结束. 而前 3 组反应延迟期较长, 发酵高峰即 SHPR 较大时才开始出现 pH 下降. 因为发酵高峰产生的大量有机性挥发酸不能被产甲烷菌利用, 造成 pH 显著下降. 底物初始质量浓度越高, 产生的末端产物越多, 发酵液的 pH 越低. 可见初始质量浓度越高, pH 下降越明显.

废水质量浓度为 10 218 mg/L 时 SHPR 在 20 h 左右达到最大值, B 组所需时间稍长, 而 A 组在将近 30 h 才达产气高峰. 产氢延迟时间过长与低有机物质量浓度无法满足细菌生长代谢有关, 且后者产气维持时间较短. 挥发性有机酸的积累造成较低 pH 环境, 对产氢菌起到抑制作用, SHPR 显著降低. 在初始废水质量浓度不大的情况下, 随着鸡粪废水质量浓度增加, 氢气产量先增加后降低, 废水质量浓度为 10 218 mg/L 时有利于产氢的进行.

2.3 中间代谢产物的生成和 COD 降解

产氢菌的代谢途径很大程度上受系统环境的影响, 如 pH、温度和挥发性有机酸质量浓度等. 厌氧

发酵过程必然伴随中间代谢产物的生成, 主要包括乙酸、丙酸、丁酸和乙醇等. 其反应的代谢途径为



在厌氧发酵结束阶段对发酵液中的液相组分进行分析, 经过滤、离心处理后利用气相色谱 FID 检测器分析, 3 种主要末端产物的出峰时间分别为 3.373、4.965 和 5.568 min, 与乙酸、丙酸和丁酸的出峰时间一致. 以热处理污泥为接种菌, 废水质量浓度为 10 245 mg/L 时, 在发酵末端产物中, 丁酸和乙酸分别占总挥发性有机酸的 76.97% 和 18.96%. 不同污泥预处理法 COD 的降解见表 1. 热处理法的 COD 去除率达到 27.1%, 明显高于酸、碱处理法下的 18.7% 和 17.7%, 污泥未处理下的 COD 去除率仅有 17.4%.

由表 2 可知, 不同初始废水质量浓度下的 COD 去除率不同, 其大小随底物质量浓度的增大先上升后降低, 在质量浓度为 10 218 mg/L 时最高可达 34.1%. COD 被降解主要转化为丁酸和乙酸等中间代谢产物, 导致 pH 下降, 抑制产氢细菌的活性, 阻止 COD 进一步降解和产氢的进程. 发酵产氢量及发酵末端产物中乙酸、丁酸的产生量很大程度上取

决于 pH 的变化, 以此影响产氢菌的代谢途径, 因此控制发酵液 pH 是影响发酵产氢的关键因素.

表 1 养殖场鸡粪废水不同预处理方法 COD 的降解
Table 1 COD removal rate of poultry farms wastewater with different pre-processing methods

处理组	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		去除率/%
	始	终	
热处理	10 245	7 470	27.1
碱处理	10 245	8 434	17.7
酸处理	10 245	8 327	18.7
未处理	10 245	8 462	17.4

表 2 不同浓度养殖场鸡粪废水 COD 的降解及液相组分
Table 2 COD removal rate and liquid components of poultry farms wastewater with different concentrations

组别	$\rho(\text{COD})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		去除率/%	液相产物中各组分 $\varphi/\%$		
	进水	出水		乙酸	丙酸	丁酸
A	2 563	2 089	18.5	20.49	12.25	67.26
B	5 123	3 511	34.1	18.96	4.07	76.97
C	10 218	7 470	27.1	31.22	7.10	61.68
D	12 871	10 657	17.2	17.82	10.46	71.72

2.4 不同底物质量浓度下动力学研究

为更好地比较不同底物质量浓度对厌氧发酵产氢的影响, 采用 Gompertz 模型对产氢过程进行模拟, Gompertz 模型的数学表达式为^[10]

$$H = P \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (1)$$

式中: H 为累积产氢量 (mL); P 为产氢潜力 (mL); R_m 为最大产氢速率 (mL/h); λ 为产氢停滞期 (h); t 为发酵时间 (h).

用 Origin 软件对图 4 中不同质量浓度下的产氢曲线进行非线性拟合, 拟合曲线如图 5 所示, 得到的 Gompertz 常数 P 、 R_m 、 λ 及拟合度 R^2 见表 3.

从表 3 可看出, 底物质量浓度对延滞期、产氢速率和累计产气量均有明显的影响: 在质量浓度为 10 218 mg/L 时, 产氢速率 (145.4 mL/h) 和累计产气量 (1 797.1 mL) 最大, 其拟合方程可表达为: $H = 1 797.1 \exp \{ - \exp [0.22(8.1 - t) + 1] \}$, 这与实验所得数据一致, 延迟时间虽与实验结果有点差距, 但

总体趋势是一致的, 由 R^2 可知该模型可很好地模拟不同底物质量浓度对发酵产氢的影响.

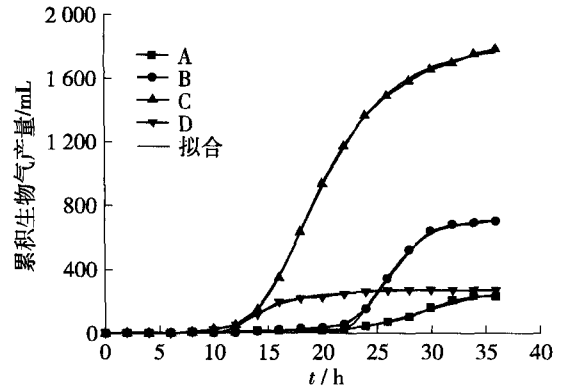


图 5 不同底物质量浓度下拟合曲线
Fig. 5 Fitted curve under different mass concentrations

表 3 不同底物质量浓度下产氢动力学参数
Table 3 Kinetic parameters under different mass concentrations

组别	P/mL	$R_m/(\text{mL}\cdot\text{h}^{-1})$	λ/h	R^2
A	341.9	18.9	18.7	0.983 3
B	718.5	100.4	15.1	0.997 4
C	1 797.1	145.4	8.1	0.999 7
D	267.9	32.5	5.3	0.996 9

3 结论

1) 不同污泥预处理对鸡粪废水厌氧发酵制氢具有一定影响. 预处理组的产氢量高于未处理组, 其中热处理效果最好; 各组的 SHPR 变化规律均呈类似抛物线状, 热处理方式下 SHPR 明显高于酸碱处理组和对照组. 以 Gompertz 模型对产气量进行非线性拟合, 所得结果与实验数据基本一致, 方程为: $H = 1 797.1 \exp \{ - \exp [0.22(8.1 - t) + 1] \}$.

2) 不同的底物质量浓度对厌氧发酵制氢的延迟时间和累积氢气产量均有影响. 实验表明, 鸡粪废水的适宜质量浓度为 10 218 mg/L, 此时氢气产量为 185.1 mL/g, SHPR 在 20 h 左右达最大值.

3) 发酵结束后液相末端产物以乙酸和丁酸为主; 不同污泥预处理方法对 COD 去除效果不同, 热处理法下 COD 去除率最高; 不同底物质量浓度下 COD 的去除随底物质量浓度先增加后减小, 在质量浓度为 10 218 mg/L 时达最大.

参考文献:

- [1] 卢怡,尹德升,张无敌,等.牛粪、鸡粪发酵产氢潜力的研究[J].可再生能源,2004(2):37-39.
LU Yi, YIN De-sheng, ZHANG Wu-di, et al. Potential of hydrogen production by fermentation the cow dung and chicken dung [J]. Renewable Energy Resources, 2004 (2): 37-39. (in Chinese)
- [2] 李秋波,邢德峰,任南琪,等. C/N 比对嗜酸细菌 X-29 产氢能力及酶活性的影响[J]. 环境科学, 2006, 24 (4): 800-814.
LI Qiu-bo, XING De-feng, REN Nan-qi, et al. The effect of C/N ratio on hydrogen-producing of acidophilic bacteria X-29 and enzymatic activity [J]. Environmental Science, 2006, 24(4): 800-814. (in Chinese)
- [3] 熊俐,杨跃寰.米糠深加工技术的研究进展[J].四川理工学院学报:自然科学版,2009,22(5):79-81.
XIONG Li, YANG Yue-huan. Research on rice bran artifactitious technology [J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering: Natural Science Edition, 2009, 22(5): 79-81. (in Chinese)
- [4] 林明,任南琪,王爱杰,等.产氢发酵细菌培养基的选择和改进[J].哈尔滨工业大学学报,2003,35(4):398-402.
LIN Ming, REN Nan-qi, WANG Ai-jie, et al. Selection and improving of culture on hydrogen-producing and fermentation bacteria [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2003, 35(4): 398-402. (in Chinese)
- [5] APHA. Standard methods for the examination of eater and waste water [M]. Washington DC: American Public Health Association, 1995.
- [6] LAY J J, LI Y Y, NOIKE T. Influence of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion [J]. Water Research, 1997, 31(6): 1518-1524.
- [7] LAY J J, FAN K S, CHANG J L, et al. Influence of chemical nature of organic wastes on their conversion to hydrogen by heat-shock digested sludge [J]. Hydrogen Energy, 2003, 28: 1361-1367.
- [8] HAWKES F R, DINSDALE R, HAWKES D L, et al. Sustainable fermentative hydrogen production: challenges for process optimisation [J]. Hydrogen Energy, 2002, 27: 1339-1347.
- [9] 樊耀亭,李晨林,侯红卫,等.天然厌氧微生物发酵生产生物氢气的研究[J].中国环境科学,2002,22(4):370-374.
FAN Yao-ting, LI Chen-lin, HOU Hong-wei, et al. Bio-hydrogen production by fermentation of nature anaerobic microorganism [J]. China Environmental Science, 2002, 22(4): 370-374. (in Chinese)
- [10] LIU Da-wei, LI Da-peng, RAYMOND J Zeng, et al. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process [J]. Water Research, 2006, 40(11): 2230-2236.

(责任编辑 吕小红)