

铁和镍对鸡粪厌氧发酵产气性能的影响

蔡美辰¹, 马宗虎² (1. 中国农业大学人文与发展学院, 北京 100083; 2. 中国华电科工集团有限公司, 北京 100160)

摘要 采用批次试验研究了 Fe²⁺ 和 Ni²⁺ 对鸡粪中温 (37±1) °C 厌氧发酵过程中产气特性的影响。结果表明: 添加 500.0 mg/L Fe²⁺ 和 2.9 mg/L Ni²⁺ 使鸡粪的沼气产量比未添加金属元素的对照组分别提高了 17.5% 和 10.7%。在发酵前期, 发酵液中 SCOD 的主要成分为挥发性脂肪酸, 添加 500.0 mg/L Fe²⁺、2.9 mg/L Ni²⁺ 的试验组在第 5 天获得最大的产酸量, 其 TVFA 峰值分别为 16.51 和 15.79 g/L。修正的 Gompertz 方程的拟合结果表明, 添加 500.0 mg/L Fe²⁺ 明显缩短了鸡粪批次厌氧消化的滞留期, 与对照组相比系统的滞留期由 3.61 d 缩短到 2.89 d。

关键词 鸡粪; 厌氧发酵; 金属元素; 动力学

中图分类号 S216.4 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2020)24-0212-04

doi: 10.3969/j.issn.0517-6611.2020.24.060



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Effect of Fe²⁺ and Ni²⁺ on the Biogas Production Performance of Chicken Manure by Anaerobic Fermentation

CAI Mei-chen¹, MA Zong-hu² (1. College of Humanities and Development Studies, China Agricultural University, Beijing 100083; 2. China Huadian Engineering (Group) Co., Ltd, Beijing 100160)

Abstract The effects of Fe²⁺ and Ni²⁺ on the biogas production performance of chicken manure in the anaerobic fermentation process under medium temperature (37±1) °C were investigated by batch experiment. The results showed that adding 500.0 mg/L Fe²⁺ and 2.9 mg/L Ni²⁺ increased the biogas yield of chicken manure by 17.5% and 10.7% respectively, compared with the control group (without adding metal elements). During early period of fermentation, the main components of soluble chemical oxygen demand (SCOD) in fermentation broth were volatile fatty acids. The acid production reached the maximum on the 5th day in the treatment group of adding 500.0 mg/L Fe²⁺ and 2.9 mg/L Ni²⁺, TVFA peak values were 16.51 and 15.79 g/L, respectively. The fitting results of modified Gompertz equation showed that the lag phase of batch anaerobic digestion of chicken manure was shortened from 3.61 days to 2.89 days in the treatment group of 500.0 mg/L Fe²⁺, compared with the control group.

Key words Chicken manure; Anaerobic fermentation; Metal elements; Kinetics

国内外学者发现鸡粪中有机物含量高, 且具有易生化降解的特性; 鸡粪是一种较为理想的厌氧发酵产沼气的生物质原料^[1]。与猪粪和牛粪相比, 鸡粪消化过程中具有更高的硫化物含量 (HS⁻/S²⁻/H₂S)。一方面, S 元素是合成产甲烷菌所必需的大量元素之一, 高浓度的 H₂S 保障了厌氧微生物对 S 元素的需求^[2-3]。然而, 过高的硫化物含量又会对鸡粪厌氧消化的产甲烷性能产生不利的影响。一方面, 硫化物形成过程中的硫酸盐还原菌会与产甲烷菌竞争底物 (H₂ 和乙酸), 形成竞争性抑制。另一方面, 过高的硫化物本身会对产甲烷菌产生毒害作用; 同时, 硫化物的存在会与金属元素结合在一起形成沉淀, 从而严重抑制金属元素, 尤其是 Fe 和 Ni 元素在厌氧消化过程中的生物有效性^[2,4-5]。Zandvoort 等^[6]指出在处理高硫化物含量的甘蔗酒精釜馏物的反应器中, 为维持反应器的稳定运行, 需要不断添加 Fe 的化合物使 Fe²⁺ 浓度维持在 600 mg/L。这表明在高硫化物含量的厌氧消化系统中, 金属元素的生物有效性受到了一定的限制。

Fe 和 Ni 元素作为产甲烷菌生长和厌氧消化过程所必需的元素之一, 对于维持有机物的厌氧产甲烷性能具有重要作用; Fe 和 Ni 等微量元素不足或其生物有效性降低都会导致厌氧消化系统运行稳定性下降^[7]。Raju 等^[8]和 Schmidt^[9]指出添加 Fe 元素提高了芒果废弃物和麻疯树加工废弃物的厌氧消化性能和甲烷产率。Fe 元素的促进作用主要是因为 Fe

提高了产甲烷菌对乙酸的利用率^[10], 同时反应基质中有硫酸盐存在时, 添加 Fe 能够消除由硫酸盐还原引起的硫化物对产甲烷菌的抑制作用^[11-12]。国内外学者针对 Fe 和 Ni 等微量元素在有机废水和食品加工废弃物厌氧消化中的应用进行了大量研究, 然而针对其在鸡粪厌氧消化中的应用报道较少。笔者针对鸡粪厌氧消化过程中高硫化物的特性, 通过添加外源 Fe 元素来探究其对鸡粪中温批次厌氧消化产甲烷性能的影响, 以为鸡粪沼气的稳定运行和高效产气提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 鸡粪及污泥特性 鸡粪取自某中型养鸡场, 取回的鸡粪首先拣去鸡毛、石子等杂物, 自然晒干后用高速粉碎机 (KS613640, 北京) 粉碎至粒径小于 2 mm, 装袋备用。接种污泥取自某污水处理厂市政污泥中温厌氧发酵罐, 中温驯化 14 d 至不再产气后用作启动该试验的接种物。

1.2 试验装置与设计 批次试验装置采用带有丁基胶塞的 250 mL 厌氧发酵瓶, 有效发酵体积为 180 mL。发酵浓度设定为 4% VS, 污泥接种量为 150 mL, Fe²⁺ 和 Ni²⁺ 的添加形式分别为 FeCl₂ · 4H₂O 和 NiCl₂ · 6H₂O, 添加浓度分别为 500.0 和 2.9 mg/L, 每组设置 3 个平行, 同时设定 2 组空白对照, 即只含有接种污泥的对照组和没有添加金属元素的空白对照组, 试验方案如表 1 所示。采用 1 mol/L HCl 或 1 mol/L NaOH 调节发酵液初始 pH 为 (7.0±0.2)^[13], 并通入高纯度 N₂ 约 2 min 排空发酵瓶中的空气达到厌氧环境。每组试验设置 3 个重复, 每天手动摇晃 3 次。待各厌氧瓶加料完成后放置于恒温发酵室 [(37±1) °C] 中, 每天采用史氏发酵管排饱和食

盐水法测定沼气日产气量,定期测定发酵系统中 pH、可溶性 COD 浓度以及挥发性脂肪酸浓度。

表 1 试验方案

Table 1 The experimental scheme

组别 Group	FeCl ₂ · 4H ₂ O 添加量 Adding amount of FeCl ₂ · 4H ₂ O // mg	NiCl ₂ · 6H ₂ O 添加量 Adding amount of NiCl ₂ · 6H ₂ O // mg	鸡粪添加量 Adding amount of chicken manure // g	接种量 Inoculation amount // mL
污泥 Sludge	0	0	0	150
对照组 Control group	0	0	34.5	150
处理 1 Treatment 1 (500.0 mg/L Fe ²⁺)	0.32	0	34.5	150
处理 2 Treatment 2 (2.9 mg/L Ni ²⁺)	0	2.14	34.5	150

1.3 试验监测方法 总固体(TS)和挥发性固体(VS)含量分别采用干燥法和灰化法测定^[14];pH 采用玻璃电极法(Orion 5-Star 型,美国)测定;碳含量、氮含量采用元素分析仪(Vario EL cube 型,德国)测定;纤维素、半纤维素、木质素含量根据范氏洗涤法采用纤维素分析仪(ANKOM 220i,美国)测定^[15];可溶性化学需氧量(SCOD)使用 HACH 比色计进行测定(DR2800)^[16]。

1.4 动力学模型 厌氧消化是一个复杂的微生物反应过程,对厌氧消化过程进行动力学模型分析可将复杂的厌氧消化过程用简单的数学表达式来描述。复杂有机物的批式厌氧消化产沼气过程可看作是微生物生长的一个函数,除关注厌氧消化过程中的以及降解动力学常数外,还需特别关注复杂

固体有机废弃物的厌氧消化滞留期。Zhang 等^[17]指出有机物的降解过程可采用修正的 Gompertz 方程来预测其发酵趋势和计算其滞留期,该方程为典型的“S”型曲线模型:

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

式中, $M(t)$ 为发酵时间为 t 时的甲烷累积产量(mL/g), M_{\max} 为原料的最大产甲烷潜力(mL/g), R_{\max} 为最大产甲烷速率[mL/(g·d)], λ 为延滞期(d), t 为发酵时间(d), $\exp(1) = 2.718 3$ 。

2 结果与分析

鸡粪和接种污泥的理化指标如表 2 所示。

表 2 鸡粪及接种污泥的特性

Table 2 Characteristics of chicken manure and inoculation sludge

原料 Materials	TS 含量 TS content	VS 含量 VS content	碳含量 Carbon content	氮含量 Nitrogen content	纤维素含量 Cellulose content	半纤维素含量 Hemicellulose content	木质素含量 Lignin content
鸡粪 Chicken manure	30.0±0.3	20.9±0.2	33.1±0.2	4.9±0.1	18.16	27.98	3.30
接种污泥 Inoculation sludge	3.3±0.3	2.8±0.1	—	—	—	—	—

注:TS 和 VS 为基于湿基的测定结果,其他指标为基于干基的测定结果

Note:TS and VS are the measurement results based on wet basis;other indices are the measurement results based on dry basis

2.1 Fe²⁺和 Ni²⁺对鸡粪沼气产量的影响 产气量是衡量厌氧发酵系统内有机物降解程度的重要指标之一。由图 1a 可知,不同处理组在经过不同的滞留期后,沼气日产量逐渐提高,处理 1、处理 2 和对照组分别在第 11、15 和 15 天出现沼气日产量峰值,其峰值分别为 39.6、35.3 和 28.3 mL/(g·d),结果表明处理 1、处理 2 产甲烷峰值分别比对照组提高了 28.5% 和 19.8%。从图 1b 可以看出,处理 1、处理 2 沼气累积产量分别为 609.7 和 563.5 mL/g,这比未添加金属元素的对照组分别提高了 17.5% 和 10.7%。Preeti Rao 等^[18]在鸡粪厌氧系

统中添加 20 mmol/L FeSO₄ (1 200 mg/L Fe²⁺) 使产甲烷效率提高了 40%。Wang 等^[19]研究了 Fe²⁺对葡萄糖厌氧产氢的影响,结果表明当 Fe²⁺浓度为 300 和 350 mg/L 时,H₂ 产量分别比未添加 Fe²⁺的对照组提高了 55.7% 和 60.2%。Williams 等^[20]研究表明,在鸡粪发酵系统中即使 Ni 元素含量高达 253 μmol/L 的情况下,添加 10 μmol/L Ni²⁺ 仍使沼气产量提高了 5%;这些研究结果表明适量添加 Fe 和 Ni 元素能有效促进有机物的厌氧消化代谢。

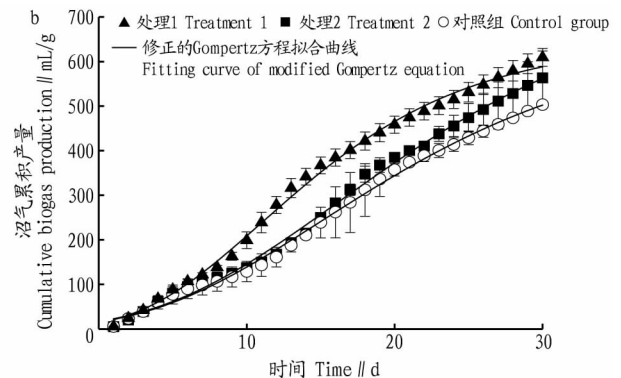
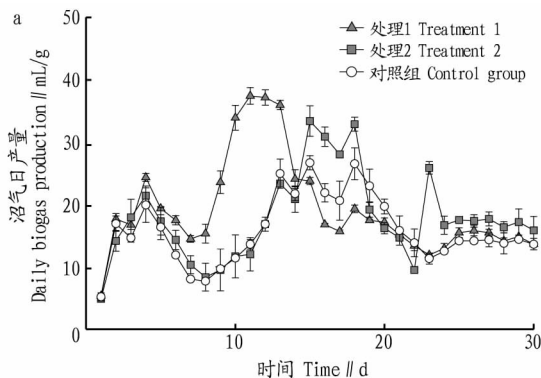


图 1 Fe²⁺和 Ni²⁺对鸡粪厌氧消化沼气产量的影响

Fig.1 Effect of Fe²⁺ and Ni²⁺ on the biogas production of chicken manure by anaerobic digestion

2.2 Fe²⁺和Ni²⁺对发酵过程中pH的影响 从图2可以看出,各处理组的pH整体上呈现先下降后上升的趋势;第5天,处理1、处理2和对照组的pH分别由初始值7.00下降到6.88、6.59和6.74。pH在发酵初期先下降可能是由于鸡粪中的可溶性蛋白质和可溶性糖快速降解产酸引起的,随着后续有机物水解产酸过程和产甲烷过程的同步进行,酸碱平衡逐渐维持稳定,在发酵进行至15 d以后,pH逐渐升高并稳定在适宜产甲烷菌生长代谢的范围内(6.8~7.8)^[21]。Xie等^[22]在猪粪与青贮牧草的厌氧消化启动阶段中也发现pH由初始值先降至6.5后逐渐上升并逐渐维持在7.0左右。从图2还可以看出,虽然处理1的pH在第5天出现低谷,但经过5 d的发酵迅速从6.59提高至6.90(10 d左右)。这表明Ni²⁺能有效促进厌氧发酵初期产生的挥发性有机酸的甲烷化,维持系统中的“酸碱平衡”。

2.3 Fe²⁺和Ni²⁺对总挥发性脂肪酸(TVFA)含量的影响 图3反映处理1、处理2和对照组厌氧消化过程中总挥发性脂肪酸(TVFA)含量的变化趋势。从图3可以看出,各处理组TVFA含量整体上呈现先下降后上升的趋势。处理1、处理2在第5天获得最大的产酸量,其TVFA峰值分别为16.51和15.79 g/L。然而,对照组在发酵前期TVFA含量持续上升,在第10天达到最大值(15.22 g/L)。从TVFA峰值出峰时间可以看出,添加金属元素的试验组(处理1、处理2)在试验初

期促进了有机物的水解酸化,这可能是由于Fe等金属元素促进了细菌中胞外水解酶的分泌^[7]。从图3还可以看出,处理1、处理2 TVFA达到峰值后迅速下降,15 d后其TVFA含量明显低于对照组,处理1、处理2和对照组TVFA的降解速率分别为1 000.5、550.8和560.0 d⁻¹,这表明添加适量的Fe²⁺可加快挥发性脂肪酸的甲烷化速率^[10]。从图3还可以看出,第30天处理1、处理2 TVFA含量迅速降至0.50 g/L以下,然而对照组TVFA含量为4.12 g/L,这表明适量的金属元素可在一定程度上降低挥发性脂肪酸累积的风险。

2.4 Fe²⁺和Ni²⁺对可溶性COD(SCOD)的影响 图4反映

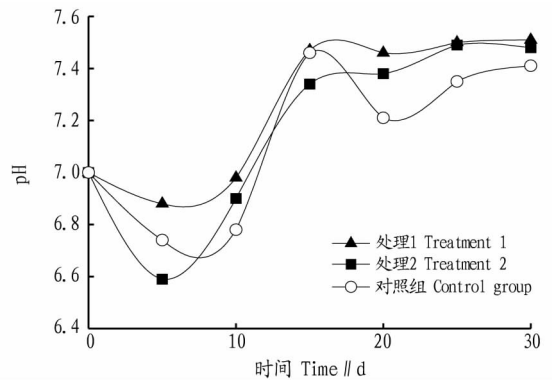


图2 发酵过程中pH的变化趋势

Fig.2 Change trend of pH during the fermentation process

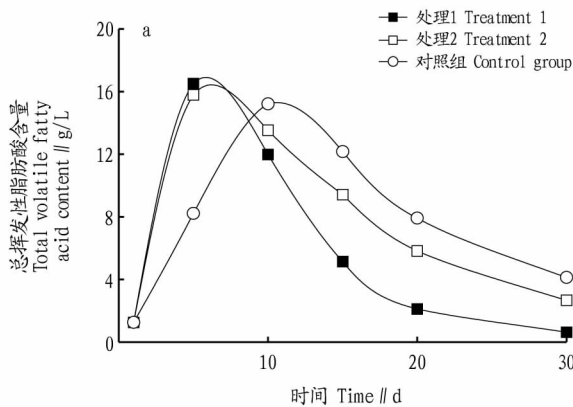


图3 发酵过程中总挥发性脂肪酸含量的变化趋势

Fig.3 Change trend of total volatile fatty acids contents during the fermentation process

出处理1、处理2和对照组的SCOD在发酵初期(1~10 d)分别从初始值7.50 g/L逐渐提高到了218.56、18.84和22.76 g/L,通过前文同期TVFA的含量可进一步计算得出,处理1、处理2、对照组TVFA约占SCOD的89.0%、83.8%和66.9%,这表明在初期发酵阶段厌氧消化液中主要的可溶性有机物为挥发性有机酸。随着厌氧消化的进行,处理1、处理2 SCOD迅速下降,试验结束后发酵液中最终SCOD分别为3.60、6.20和9.35 g/L,试验结果表明添加适量的金属元素有效促进了SCOD的快速降低。Zhang等^[23]研究也发现添加Fe元素使含硫有机废水的COD去除率由58.2%提高到87.4%。

2.5 Fe²⁺和Ni²⁺对鸡粪批次厌氧消化过程动力学参数的影响 表3反映了Fe²⁺和Ni²⁺对鸡粪批次厌氧消化过程中动力学参数的影响。由表3可知,各处理组的产气量与修正的

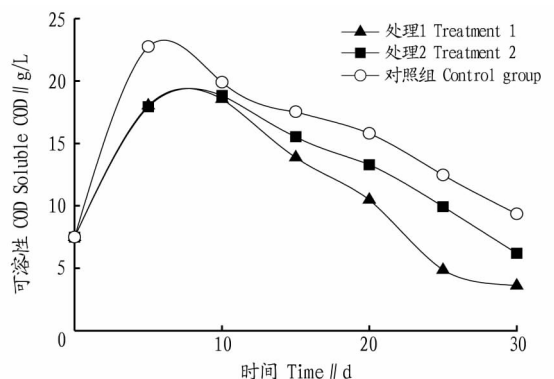
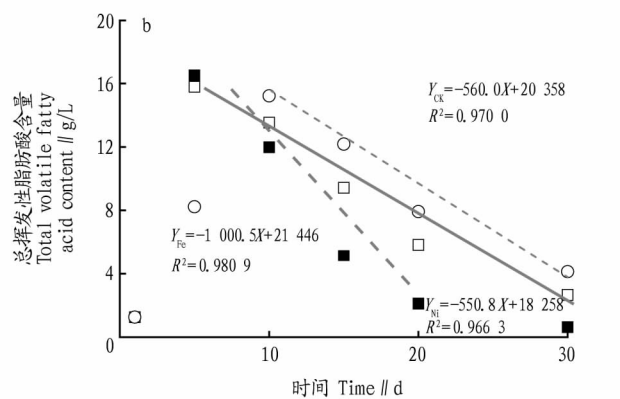


图4 发酵过程中可溶性COD含量的变化趋势

Fig.4 Change trend of soluble chemical oxygen demand (SCOD) contents during the fermentation process

Gompertz 方程的相关系数 R^2 均大于 0.9, 说明修正的 Gompertz 方程可用于模拟和预测鸡粪的厌氧消化过程。添加适量的金属元素有效提高了系统的最大产沼气速率。由表 3 可以看出, 处理 1、处理 2 R_{\max} 分别为 29.4 和 23.6 mL/(g·d), 与对照组 [21.2 mL/(g·d)] 相比分别提高了 38.7% 和 11.3%。

表 3 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 对修正的 Gompertz 方程动力学参数的影响

Table 3 The effects of Fe^{2+} and Ni^{2+} on kinetic parameters of modified Gompertz equation

组别 Group	R^2	R_{\max} mL/(g·d)	λ d	PBY mL/g	MBY mL/g	DBP %
处理 1 Treatment 1(500.0 mg/L Fe^{2+})	0.996 6	29.4	2.89	648.0	609.7	6.3
处理 2 Treatment 2(2.9 mg/L Ni^{2+})	0.995 6	23.6	4.11	772.7	563.5	37.1
对照组 Control group	0.996 4	21.2	3.61	659.1	503.2	31.0

注: PBY. 模型预测的沼气产气量 (mL/g); MBY. 实际测定的沼气产气量 (mL/g); DBP. 预测值与实测值之间的差异性 (%)

Note: PBY. Biogas production predicted by the model (mL/g); MBY. Actual measured biogas production (mL/g); DBP. Difference between predicted value and measured value (%)

3 结论

(1) 外源添加金属元素有效促进了鸡粪的中温厌氧消化代谢, 添加 500.0 mg/L Fe^{2+} 、2.9 mg/L Ni^{2+} 的试验组沼气产量最高, 分别为 609.7 和 563.5 mL/g。

(2) 在鸡粪厌氧消化初期, 厌氧消化液中可溶性 COD 主要成分为挥发性有机酸, 其占 SCOD 的 60% 以上。在反应运行至 30 d 时, 添加金属元素的处理组中 TVFA 含量迅速下降至 0.50 g/L 以下, 这表明金属元素有效促进了挥发性脂肪酸的甲烷化。

(3) 修正的 Gompertz 方程的拟合结果表明, 添加适量的金属元素可以有效提高系统的最大产沼气速率, 添加 500.0 mg/L Fe^{2+} 、2.9 mg/L Ni^{2+} 的试验组 R_{\max} 值分别为 29.4 和 23.6 mL/(g·d), 与对照组 [21.2 mL/(g·d)] 相比分别提高了 38.7% 和 11.3%。

参考文献

[1] WEILAND P. Biogas production: Current state and perspectives[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2010, 85(4): 849–860.

[2] GERARDI M H. The microbiology of anaerobic digesters[M]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003.

[3] 张万钦. 微量元素添加对餐厨垃圾和鸡粪厌氧消化性能的调控研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2016.

[4] CHEN Y, CHENG J J, CREAMER K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review[J]. Bioresource technology, 2008, 99(10): 4044–4064.

[5] VAN DER VEEN A, FERMOSE F G, LENS P N L. Bonding form analysis of metals and sulfur fractionation in methanol-grown anaerobic granular sludge[J]. Engineering in life sciences, 2007, 7(5): 480–489.

[6] ZANDVOORT M H, VAN HULLEBUSCH E D, FERMOSE F G, et al. Trace metals in anaerobic granular sludge reactors: Bioavailability and dosing strategies[J]. Engineering in life sciences, 2006, 6(3): 293–301.

[7] 张万钦, 吴树彪, 郎乾乾, 等. 微量元素对沼气厌氧发酵的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(10): 1–11.

[8] RAJU N R, DEVI S S, NAND K. Influence of trace elements on biogas production from mango processing waste in 1.5 m³ KVIC digesters[J]. Biotechnology letters, 1991, 13(6): 461–464.

[9] SCHMIDT T. Anaerobic digestion of *Jatropha curcas* L. press cake and effects of an iron-additive[J]. Waste management & research, 2011, 29(11): 1171–1176.

[10] KARLSSON A, EINARSSON P, SCHNÜRER A, et al. Impact of trace element addition on degradation efficiency of volatile fatty acids, oleic acid

and phenyl acetate and on microbial populations in a biogas digester[J]. Journal of bioscience and bioengineering, 2012, 114(4): 446–452.

[11] VAN DEN BERG L, LAMB K A, MURRAY W D, et al. Effects of sulphate, iron and hydrogen on the microbiological conversion of acetic acid to methane[J]. Journal of applied bacteriology, 1980, 48(3): 437–447.

[12] GUSTAVSSON J, YEKTA S S, SUNDBERG C, et al. Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation[J]. Applied energy, 2013, 112: 473–477.

[13] XIE S, LAWLOR P G, FROST J P, et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage[J]. Bioresource technology, 2011, 102(10): 5728–5733.

[14] CARRANZO I V. Standard Methods for examination of water and wastewater[J]. Anales de hidrología médica, 2012, 5(2): 185.

[15] 袁旭峰, 高瑞芳, 李培培, 等. 复合菌系 MC1 预处理对玉米秸秆厌氧发酵产甲烷效率的提高[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 266–270.

[16] GÜNGÖR-DEMIRCI G, DEMIRER G N. Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure[J]. Bioresource technology, 2004, 93(2): 109–117.

[17] ZHANG W Q, LANG Q Q, WU S B, et al. 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.

[18] PREETI RAO P, SEENAYYA G. Improvement of methanogenesis from cow dung and poultry litter waste digesters by addition of iron[J]. World journal of microbiology and biotechnology, 1994, 10(2): 211–214.

[19] WANG J L, WAN W. Effect of Fe^{2+} concentration on fermentative hydrogen production by mixed cultures[J]. International journal of hydrogen energy, 2008, 33(4): 1215–1220.

[20] WILLIAMS C M, SHIH J C H, SPEARS J W. Effect of nickel on biological methane generation from a laboratory poultry waste digester[J]. Biotechnology and bioengineering, 1986, 28(11): 1608–1610.

[21] RAPOSO F, BORJA R, MARTÍN M A, et al. Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation[J]. Chemical engineering journal, 2009, 149(1/2/3): 70–77.

[22] XIE S, LAWLOR P G, FROST J P, et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage[J]. Bioresource technology, 2011, 102(10): 5728–5733.

[23] ZHANG J X, ZHANG Y B, QUAN X, et al. Bioaugmentation and functional partitioning in a zero valent iron-anaerobic reactor for sulfate-containing wastewater treatment[J]. Chemical engineering journal, 2011, 174(1): 159–165.