

牛粪中温厌氧干发酵过程中的流变特性及产气特性研究

李金平^{1,2,3*}, 石慧博^{1,2,3}, 万丹丹^{1,2,3}, 黄娟娟^{1,2,3}, Vojislav Novakovic⁴

(1. 甘肃省生物质能与太阳能互补供能系统重点试验室, 兰州 730050; 2. 西北低碳城镇支撑技术协同创新中心, 兰州 730050; 3. 兰州理工大学 能源与动力工程学院, 兰州 730050; 4. 挪威科技大学 能源与过程工程系, 挪威特隆赫姆 NO-7491)

摘要: 为揭示牛粪在中温干发酵过程中流变特性和产气特性随厌氧消化进行的变化机理, 同时对流变特性和产气特性之间的影响机理进行了分析, 为实际沼气工程提高产气量及合理选择运行策略提供参考。通过自制的恒温厌氧发酵装置对初始总固体质量分数分别为 8%、15%、20% 和 22% 的牛粪进行了中温(37℃±1℃)厌氧发酵, 并使用在线振动式粘度计研究了其表观粘度变化情况。结果表明: 在厌氧发酵过程中, 牛粪的总固体质量越大, 表观粘度越大, 表观粘度随着厌氧消化时间的增加而减小; 8%、15%、20% 和 22% 的牛粪表观粘度的最大值分别是 1.16 mPa·s、10.07 mPa·s、70.93 mPa·s 和 95.78 mPa·s; 累计产气量和累计产甲烷量与初始固体质量成正比; 溶解性化学需氧量(SCOD)和挥发性脂肪酸(VFAs)含量随着厌氧消化时间的增加先增大后减小; 氨氮含量随初始总固体质量增加而增大, 且随着厌氧消化时间的增加而增大后趋于稳定。研究结果可用于指导禽畜粪便中温沼气工程提高发酵效率。

关键词: 中温发酵; 流变特性; 干发酵; 在线粘度计; 产气特性

中图分类号: S216.4; X713 文献标志码: A 文章编号: 1000-1166(2022)06-0020-09

DOI: 10.20022/j.cnki.1000-1166.2022060020

Study on Rheological Characteristics and Gas Production Characteristics of Cow Dung During Medium Temperature Anaerobic Dry Fermentation / LI Jinping^{1,2,3*}, SHI Huibo^{1,2,3}, WAN Dandan^{1,2,3}, HUANG Juanjuan^{1,2,3}, Vojislav Novakovic⁴ (1. Gansu Key Laboratory of Complementary Energy System of Biomass and Solar Energy, Lanzhou 730050, China; 2. Collaborative Innovation Center for Supporting Technology of Northwest Low-Carbon Towns, Lanzhou 730050, China; 3. School of Energy and Power Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 4. Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, NO-7491)

Abstract: In order to reveal the change mechanism of rheological characteristics and gas production characteristics of cow dung in the process of medium temperature dry fermentation, and to analyze the influence mechanism between rheological characteristics and gas production characteristics, this study provides a reference for the actual biogas project to improve gas production and reasonably select operation strategy. In this paper, cow dung with initial total solid mass fraction of 8%, 15%, 20% and 22% was fermented at medium temperature (37℃±1℃) by self-made constant temperature anaerobic fermentation device, and the changes of apparent viscosity were studied by on-line vibrating viscometer. The results showed that in the process of anaerobic fermentation, the greater the total solid mass of cow dung, the greater the apparent viscosity, and the apparent viscosity decreased with the progress of anaerobic digestion. The maximum values of the apparent viscosity of 8%, 15%, 20% and 22% of cow dung were 1.16 mPa·s, 10.07 mPa·s, 70.93 mPa·s and 95.78 mPa·s respectively. The cumulative gas production and cumulative methane production are directly proportional to the initial solid mass. The contents of soluble chemical oxygen demand (SCOD) and volatile fatty acids (VFAs) first increased and then decreased with the progress of anaerobic digestion. The content of ammonia nitrogen increases with the increase of initial to-

收稿日期: 2022-04-27 修回日期: 2022-05-17

项目来源: 国家重点研发计划项目(2019YFE0104900); 国家自然科学基金项目(51676094); 甘肃省高等学校产业支撑项目(2021CYZC-33); 兰州市人才创新创业项目(2017-RC-34, 2020-RC-126)。

作者简介: 李金平(1977-)男,宁夏中宁人,教授,主要从事先进可再生能源系统方面的研究等工作, E-mail: lijinp77@163.com

通信作者: 李金平, E-mail: lijinp77@163.com

tal solid mass, and tends to be stable with the progress of anaerobic digestion. The results can be used to guide the medium temperature biogas project of livestock manure and improve the fermentation efficiency.

Key words: medium temperature fermentation; rheological properties; dry fermentation; online viscometer; gas production characteristics

随着规模化养牛场的不断发展,牛粪的产量急剧增加且高度集中,所造成的环境污染问题也日益严重^[1-2]。然而,相关的沼气工程运行效果不够理想,其主要原因就是至今没有研究揭示中温干发酵全过程中发酵原料的流变特性和产气特性间的作用关系。牛粪的流变特性不但是影响传热传质的重要因素,也与管道输送、搅拌混合以及热交换等处理处置单元设备的设计选型、功耗计算和控制策略密切相关,因此只有掌握牛粪流变特性与产气特性的变化规律和作用机理,才能为当前沼气工程提供合理的运行策略。

目前国内外已有许多关于牛粪流变特性的研究^[3-10]。El-Mashad^[3]使用旋转粘度计研究了TS = 9.1%的牛粪在不同温度不同剪切速率(2.38 ~ 238 s⁻¹)下的流变特性和流变参数变化,得出牛粪表观粘度可由幂律方程表述得出结论。刘刘^[4]使用旋转粘度计测量了不同TS(2% ~ 14%)的牛粪在室温(15℃)条件下的表观粘度,并分析了温度、TS和发酵时间对流变特性的影响。李刚^[5]通过旋转粘度计研究了不同初始TS值为(4%、6%、8%)的牛粪在35℃下厌氧发酵过程中的流变特性,并分析了厌氧消化时间与不同层表观粘度间的关系。朱坤展^[6]利用旋转粘度计测量不同TS值(4% ~ 10%)、不同温度(15℃ ~ 55℃)下的牛粪的表观粘度,并分析了初始总固体质量分数和温度对流变特性的影响,得出牛粪是非牛顿流体的结论。Hreiz^[7]使用AR-G2流变仪研究了牛粪厌氧发酵后的沼渣在不同TS不同温度下的流变特性。结果表明:温度越高,牛粪越接近牛顿流体。蒋琴^[8]使用在线震动粘度计研究52℃的牛粪在不同TS(8%、15%)和振动频率400 ~ 600 s⁻¹下的流变特性。结果表明:牛粪的表观粘度随厌氧发酵的进行而逐渐降低。

综上所述,尽管有关牛粪流变特性的研究已有很多,但大多数是通过在不同条件下的发酵原料进行粘度测量,并未对其在厌氧发酵过程中的变化情况进行研究。而对于在线粘度计在厌氧干发酵全过程中的应用研究还处于空白。因此,本文通过HYND-50振动式在线粘度计研究了牛粪在中温

(37℃ ± 1℃)干式厌氧发酵过程中的流变特性及产气特性,给实际工程提高厌氧发酵产气效率提供参考,并对在线粘度计在沼气工程中的实际应用进行研究。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

实验材料为新鲜牛粪和接种液,牛粪取自兰州花庄奶牛繁育中心,接种液是该中心厌氧发酵罐排出的沼液经稳定驯化后的上层清液。实验材料的理化性质见表1。

表1 实验材料的理化性质

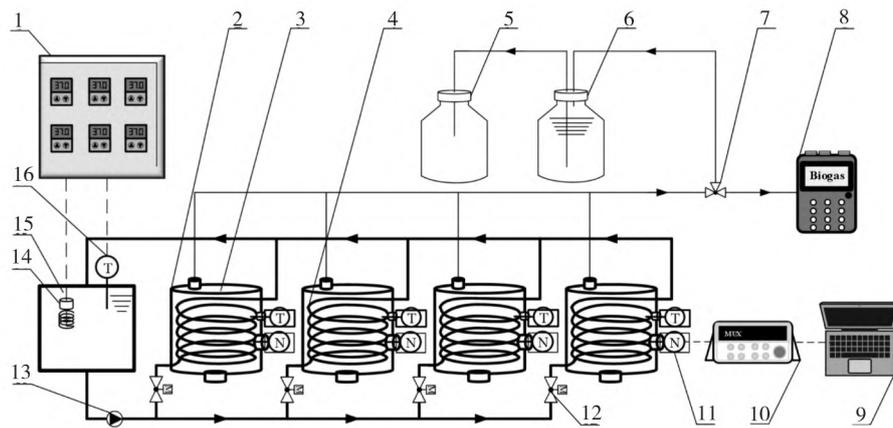
原料	初始总固体 质量分数/%	初始挥发性固体 质量分数/%	密度	pH值
			(g·cm ⁻³)	
牛粪	37.49	20.11	985	7.60
接种液	2.28	1.28	972	7.34

1.2 实验装置

实验所使用的是课题组自行设计的恒温厌氧发酵系统(见图1),厌氧发酵过程在4个有效容积为10 L的消化器中进行。消化器内放置有量程为-50℃ ~ 150℃,精度为±0.1℃的PT100温度传感器,通过温控箱控制恒温水箱中循环水的流动。消化器中的原料是通过消化器内部的盘管与循环水进行换热,从而使消化器内发酵原料温度保持在设定温度范围中。整个系统内的容器和管道外部均覆盖30 mm厚的橡塑棉进行保温。实验中所使用的振动式在线粘度计的量程分别为0 ~ 25 mPa·s和0 ~ 150 mPa·s,振动频率为500 Hz,适用的温度范围为0℃ ~ 100℃,精度均为±1%。消化器的顶端出气口连接三通阀,三通阀的两端通过PU软管分别连接着集气瓶和集气袋收集气体,并对产气量和气体成分进行测量。消化器的下端设有取样口,其他测定参数通过下方的取样口取样测量。

1.3 研究方法

根据实验原料的理化性质,在配置物料时加入适量的新鲜牛粪、接种液和水,从而分别得到8.5 L的TS为8%、15%、20%和22%的物料,其中接种液



1. 温控箱; 2. 保温棉; 3. 消化器; 4. 加热盘管; 5. 储水瓶; 6. 储气瓶; 7. 三通阀; 8. 沼气成分分析仪; 9. 电脑; 10. 数据采集仪; 11. 粘度计; 12. 电磁阀; 13. 循环水泵; 14. 加热棒; 15. 加热水箱; 16. 温度传感器

图1 恒温厌氧发酵系统示意图

的体积为物料总体积的 30%。之后将物料通过进料口装入消化器中进行中温 ($37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) 厌氧发酵。为避免物料分层对物料特性的影响,每天 3 次定时震荡消化器使物料分布均匀,在表观粘度值稳定后记录粘度,取 3 次的平均值作为当天粘度。每次取样前都是在震荡至物料分布均匀且表观粘度值稳定后再进行取样,在整个厌氧发酵过程中,每 6 天对物料取一次样,对测定参数(TS、VS、密度、pH 值、VFA、SCOD、氨氮浓度)进行测量。粘度、产气量和气体成分每天测量。

1.4 测定项目及方法

1.4.1 密度的测定

先对量筒的质量进行测量,称得质量为 m_1 ,然后在量筒中倒入 V mL 的物料,称得质量为 m_2 , $m_2 - m_1$ 差值与体积 V 的比值就是物料的密度。

1.4.2 日产气量及沼气成分 CH_4 和 CO_2 的测定

日产气量采用排水法测定,每天定时(下午 3 点)测量储水瓶中收集的水量,并进行记录。沼气成分 CH_4 、 CO_2 和 H_2S 采用量程为 0% ~ 100% 精度为 (0% ~ 70%) $\pm 0.5\%$, (70% ~ 100%) $\pm 1.5\%$ 的 Biogas 5000 便携式沼气分析仪测定。

1.4.3 COD 和氨氮的测定

通过比色法,使用连华科技化学需氧量 COD 快速测定仪 5B-3C(V8) 型测定。COD 量程为 10 ~ 10000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,精度为 $\pm 5\%$ 。氨氮量程为 8 ~ 40000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,精度为 $\pm 8\%$ 。

1.4.4 pH 值的测定

pH 值采用量程为 (-2.00 ~ 20.00) pH,精度为 ± 0.01 pH 值的 PHBJ-260 雷磁便携式 pH 计测定。

1.5 动力学模型

采用修正的 Gompertz 模型模拟实验过程中的累积 VS 产甲烷量^[11]。模型方程如下:

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

式中: P 为 t 时刻对应的累积 VS 产甲烷量, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; P_{\max} 为最终累积 VS 甲烷量, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$; R_{\max} 为最大 VS 日产甲烷速率, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; λ 为迟滞期, d ; t 为时间 d ; e 为 $\exp(1) = 2.7183$ 。根据模型拟合结果推算发酵过程中最大 VS 日产甲烷速率 R_{\max} 和迟滞期 λ 。

采用一级水解动力学模型对厌氧消化过程中积累甲烷产率进行拟合计算,其中 K_h 可以反映厌氧发酵过程中的水解阶段大分子转化为小分子有机物阶段的水解速率,公式方程如下:

$$\ln \left(\frac{P - M}{P} \right) = -K_h \times t \quad (2)$$

式中: P 为厌氧消化周期 t 时间的单位 VS 最大甲烷产率, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$; M 为 t 时间内的单位 VS 积累甲烷产率, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{VS}$; K_h 为反应水解阶段的水解速率; t 为厌氧消化的持续时间 d 。

2 实验结果与分析

2.1 不同初始 TS 牛粪的流变特性分析

厌氧发酵主要分为 4 个阶段^[12],在厌氧发酵过程中,消化器内并不是单一发酵阶段进行,而是多种发酵阶段共同作用,在不同的发酵时间,占据主导地位的发阶段也有所差别,所反映出来的性质也有所不同。因此,厌氧消化时间是影响牛粪流变特性

的一个重要因素^[13]。

2.1.1 表观粘度分析

流体根据自身粘度可以分为牛顿流体和非牛顿流体,其中在压力和温度不变的情况下,粘度不受剪切速率变化影响的为牛顿流体,反之则为非牛顿流体。由于非牛顿流体的粘度不是一个固定的值,因此其粘度被称为表观粘度。

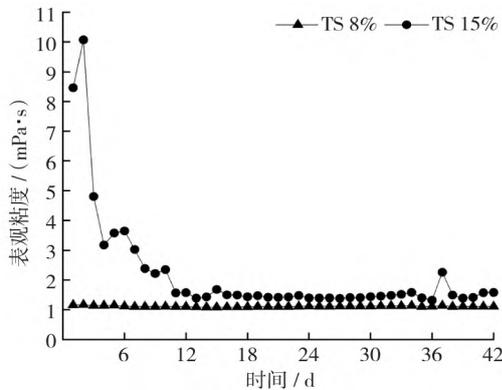


图2 TS为8%、15%的物料中温发酵过程中牛粪表观粘度的变化

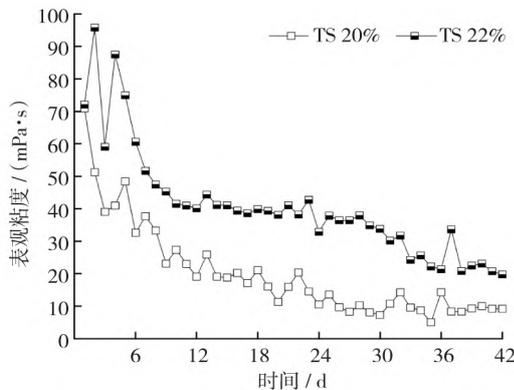


图3 TS为20%、22%的物料中温发酵过程中牛粪表观粘度的变化

图2、图3是中温发酵过程中牛粪表观粘度的变化图。可以看出,除初始TS为20%的实验组外,随着厌氧发酵时间的增加,其余实验组的表观粘度值均短暂上升后迅速下降并趋于稳定。各实验组分别在第2、第2、第1和第2天达到最大值,分别为1.17 mPa·s、10.07 mPa·s、70.93 mPa·s和95.78 mPa·s,且初始TS值越大,粘度达到稳定所需要的时间就越长。

由于总固体质量分数和仪器精度的原因,在中温条件下,牛粪在厌氧干发酵过程中表观粘度的波动情况相较厌氧湿发酵更加明显。与此同时可以看出,在整个厌氧发酵过程中,初始TS值越大的物料

在整个发酵过程的表现粘度越大,并且随着TS值的增加,表现粘度呈倍数性增长。

2.1.2 密度分析

在实际的沼气工程中,物料的密度是影响传热传质的重要因素,也是搅拌设备选型的主要参数之一。随着厌氧发酵的进行,发酵物料在微生物活动的作用下被大量分解,新的产物也在这期间大量生成,从而改变物料的密度,因此物料的密度对反映厌氧发酵过程中物料性质的变化和微生物的活动强度具有重要意义^[14]。

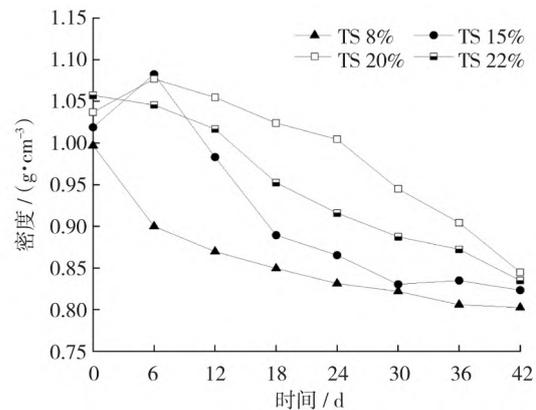


图4 中温发酵过程中牛粪密度的变化

图4是中温发酵过程中牛粪密度的变化图。从图中可以看出,初始总固体质量分数为15%和20%牛粪的密度在厌氧发酵过程中呈先增大后减小的变化规律。这是由于发酵物料的密度通常是由物料中被溶解的有机质和难溶性物质所决定的,随着厌氧发酵的进行,难溶性物质逐渐溶解成有机质。而在中温条件下,微生物的繁殖速度较慢,有机质的生成量高于消耗的部分,并逐渐累积,导致密度增加。之后随着微生物数量的上升,物料中的有机质被大量消耗,使得密度下降,同时由于牛粪中未被消化的纤维降解速度较慢被保留了下来,进一步降低了密度。

初始TS值为15%和20%时,牛粪的初始密度分别为 $1.0189 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.0372 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,之后逐渐升高,在第6天升高至最大值: $1.08265 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.07695 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,之后逐渐下降。初始TS值为8%和22%时,牛粪的密度随时间增加而逐渐减小。在整个厌氧发酵过程中,密度分别在 $0.8025 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \sim 0.9971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $0.835 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \sim 1.0573 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 范围内变化。

2.2 不同初始总固体质量分数下消化器内牛粪产气特性分析

2.2.1 产气量分析

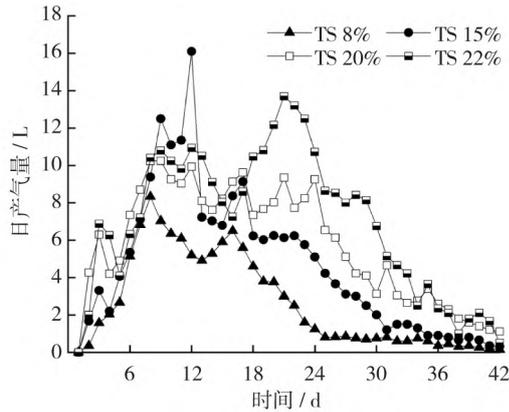


图5 中温发酵过程中牛粪日产气量的变化

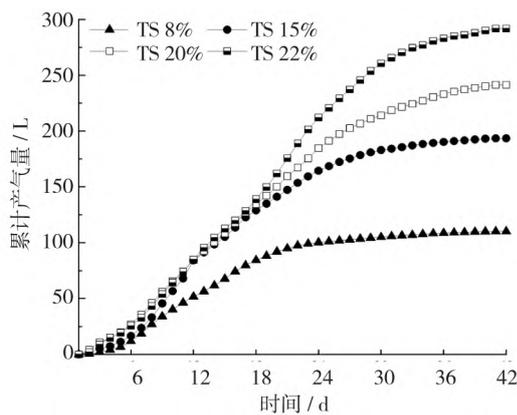


图6 中温发酵过程中牛粪累计产气量的变化

图5和图6为中温发酵过程中牛粪日产气量和累积产气量的变化图。从图中可以看出,各实验组均在第2天才开始产气,并且分别在第8、第13、第10和第21天达到产气最高点,最高日产气量分别为8.33 L、16.1 L、10.25 L和13.7 L。随着厌氧发酵的进行,日产气量均在到达峰值后处于波动衰减状态,整个产气周期持续42天,最后一天的日产气量分别为0.2 L、0.35 L、1.2 L和1.66 L。

在整个厌氧发酵周期42天里,不同初始总固体质量分数的牛粪的累计产气量分别为110.21 L、193.45 L、241.37 L和291.74 L,单位容积日产气率分别为 $0.27 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.47 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.59 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $0.71 \text{ L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$,单位TS产气率分别为 $0.16 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 、 $0.15 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 、 $0.14 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 和 $0.16 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 。

可以看出,干发酵实验组相比于湿发酵实验组的两次产气高峰间的差距较小,TS为22%的实验组第2次产气高峰甚至高于第1次产气高峰,这是由于固体质量分数越大的实验组,有机物含量越高,分解产生的挥发性脂肪酸也越多,当微生物在中温

环境活性较弱的情况下,固体浓度较高的物料进入最佳产气阶段所需时间也就越多,这就导致两次产气高峰差距减小。另一方面,由于表观粘度的大小直接影响物料的流动情况,进而影响了消化器内的传热传质和微生物的扩散速率。因此,表观粘度越小,物料流动性、传热传质效果越好。所以各实验组到达产气高峰所需要的时间与初始TS值的大小成正比。此结果可以表明物料流变特性与其厌氧消化产气特性有直接关系,物料表观粘度越高,对产气的抑制效果越强。

2.2.2 沼气成分分析

厌氧发酵所产生的沼气中负责燃烧的主要是甲烷,因此甲烷在沼气中的含量往往决定它的热值。通常来说,当甲烷在沼气中的含量超过50%时,沼气是可以保证正常燃烧的^[15-16]。因此,沼气中甲烷的含量是衡量厌氧发酵过程成功与否的重要标准。

图7和图8是中温发酵过程中牛粪 CH_4 和 CO_2

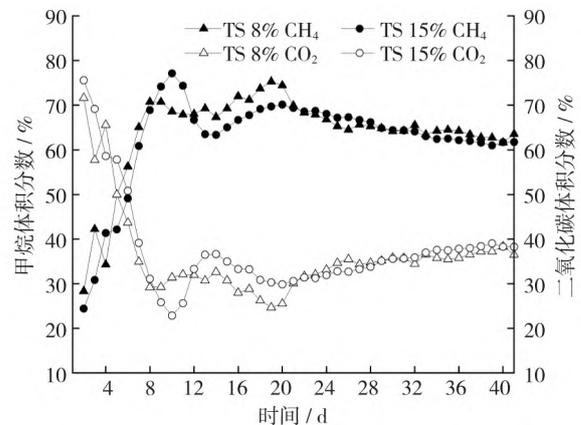


图7 TS为8%、15%的物料中温发酵过程中牛粪气体成分的变化

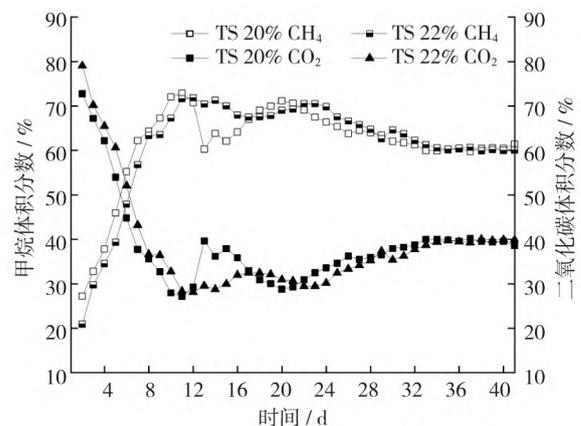


图8 TS为20%、22%的物料中温发酵过程中牛粪气体成分的变化

体积分数的变化图。从图中可以看出,不同初始总固体质量分数牛粪的 CH₄ 体积分数均在发酵初期迅速上升,分别在第 6、第 8、第 7 和第 8 天超过 50%,又分别在第 19、第 10、第 11 和第 12 天达到最大值 75.29%、77.12%、72.8% 和 71.85%,随着发酵的进行,CH₄ 体积分数开始下降并基本维持在 50%~70%。

表 2 修正的 Gompertz 方程系数

实验组	P	R _{max}	λ	R ²
	(mL·g ⁻¹)	(mL·g ⁻¹ d ⁻¹)	d	
8%	201.06	13.18	4.12	0.998
15%	187.3	10.46	5.38	0.997
20%	175.67	7.28	5.07	0.998
22%	216.13	8.64	6.71	0.997

2.2.3 产甲烷动力学分析

图 9~图 12 为不同初始总固体质量分数的牛粪累计 VS 产甲烷量与 Gompertz 模型和一级水解动力学模型拟合曲线。如表 2 所示,用修正的 Gompertz 模型对各实验组的累积 VS 甲烷产率进行了拟合计算,各实验组的 R² 均大于 0.997。其中 TS=22% 实验组迟滞期最长(λ=6.71),TS=15% 实验组次之(λ=5.38),TS=8% 实验组的迟滞期最短(λ=4.12) 相比于其他各组减少了 18.7%~38.6%。这表明 TS=8% 实验组相比于其他各组更快启动。在产甲烷速率方面,TS=8% 实验组最大 VS 日产甲烷速率为 13.18 mL·g⁻¹d⁻¹,为各实验组最大,分别是其他各组的 1.26、1.81 和 1.52 倍。

表 3 修正的一级水解动力学方程系数

实验组	8%	15%	20%	22%
Kh	0.03523	0.02309	0.0099	0.0002
R ²	0.9326	0.9441	0.9678	0.961

采用 First-order 模型拟合计算牛粪中温发酵过程中体系的水解速率 Kh,各实验组的 R² 均大于 0.93(见表 3)。水解速率 8% > 15% > 20% > 22%,其中 TS 为 8% 的水解速率最大,表明其迅速由水解阶段进入产甲烷阶段,启动速度较快,所得结论与修正的 Gompertz 模型计算结果及甲烷产量相一致。

2.3 不同初始总固体质量分数下消化器内相关参数分析

2.3.1 SCOD 含量分析

溶解性化学需氧量(SCOD)是指原料中需要被

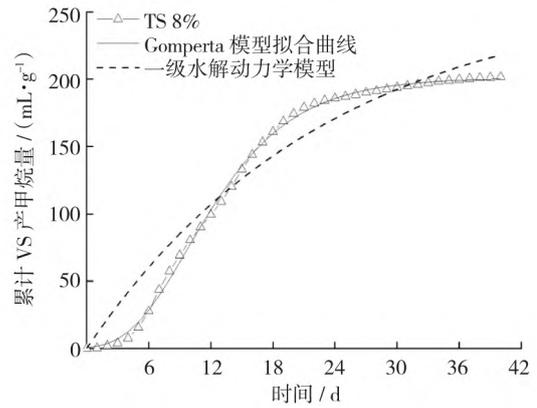


图 9 TS 8% 的牛粪累计 VS 产甲烷量与 Gompertz 模型和一级水解动力学模型

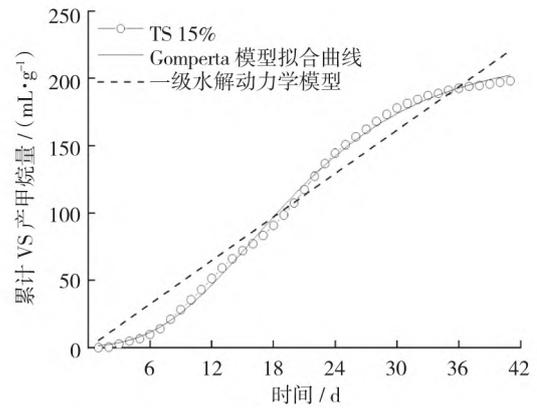


图 10 TS 15% 的牛粪累计 VS 产甲烷量与 Gompertz 模型和一级水解动力学模型

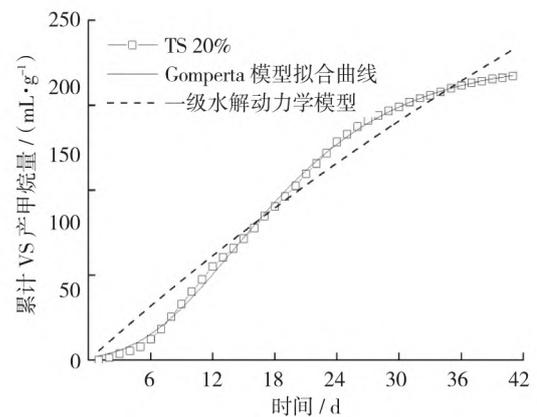


图 11 TS 20% 的牛粪累计 VS 产甲烷量与 Gompertz 模型和一级水解动力学模型

氧化的还原性物质的量^[17]。通常作为衡量污水中有机物含量多少的参数。

图 13 是中温发酵过程中牛粪 SCOD 含量的变化图。如图所示,不同初始总固体质量分数牛粪的 SCOD 含量大体呈先升高后降低的趋势。这是发酵

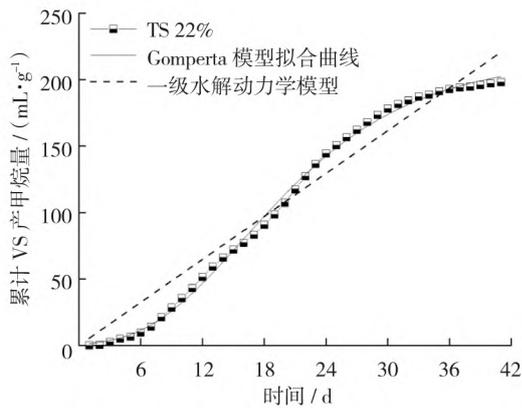


图 12 TS 22% 的牛粪累计 VS 产甲烷量与 Gompert 模型和一级水解动力学模型

初期由于随着牛粪的降解和原料体积的减小,单位体积内有机物的含量升高,SCOD 浓度的最大值分别为 $2783 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3780 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3914 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3988 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,在发酵中后期,随着牛粪降解量的减少以及产气引起的有机质大量消耗,SCOD 浓度有明显下降趋势,在发酵结束时,各组的 SCOD 浓度分别为 $565.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1652 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $2232 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2812 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

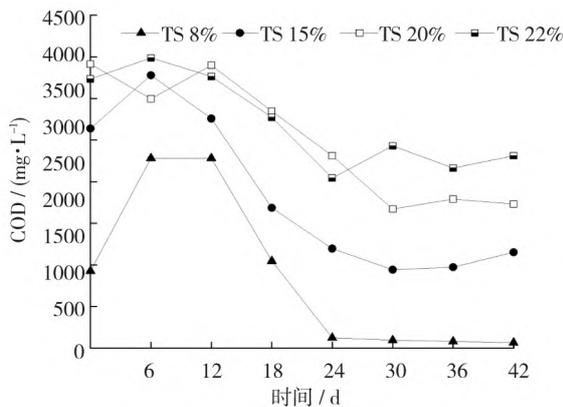


图 13 中温发酵过程中牛粪 SCOD 的变化

2.3.2 氨氮含量分析

氨氮质量浓度是影响厌氧发酵过程稳定进行的重要因素,可以有效调节消化器内的 pH 值,避免 pH 值过低发生酸化现象^[18-19],通常在厌氧发酵过程中,挥发性酸含量较高的时候,氨氮浓度也较高。发酵物料成分中的蛋白质和有机酸分解生成的氨氮是消化器内氨氮质量浓度变化的主要因素^[20]。

图 14 是中温发酵过程中牛粪氨氮质量浓度的变化图。如图所示,各组的氨氮含量均呈现先上升后逐渐趋于平稳的变化过程,这是因为随着反应前期大分子有机物的分解,氨氮大量生成,后期随着有

机质的分解速率下降,致使有机氮的转化变慢,最后平稳变化。可以看出在发酵过程中总固体质量分数越大,氨氮含量越高。在发酵结束时,各组的氨氮浓度分别为 $621.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1336.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1504.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1581.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3.3 VFAs 含量分析

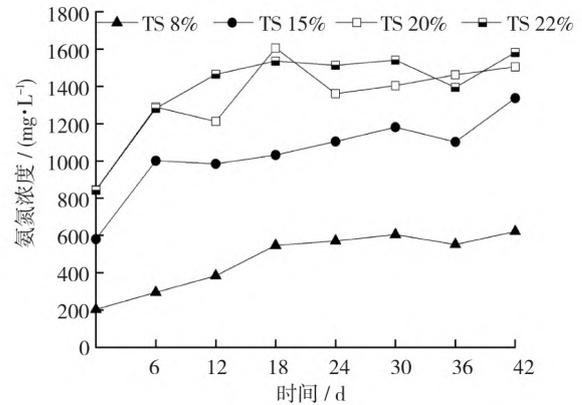


图 14 中温发酵过程中牛粪氨氮含量的变化

挥发性脂肪酸(VFAs)包括了乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、正戊酸和异戊酸。其是厌氧发酵过程中微生物生长繁殖所不可缺少的营养成分同时也是决定厌氧发酵过程能否稳定进行的重要参数^[21]。

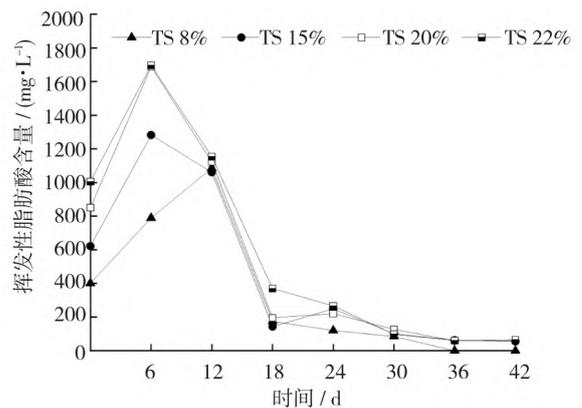


图 15 中温发酵过程中牛粪 VFAs 的变化

图 15 是中温发酵过程中牛粪 VFAs 含量的变化图。可以看出 4 个实验组的 VFAs 含量在发酵期间的变化趋势大体相同,均为先上升后下降。这是因为随着厌氧发酵反应的进行,有机物的降解充分,水溶性有机物含量增多,产酸菌的生长繁殖加快,使得 VFAs 含量不断增加并达最大值,不同初始总固体质量分数牛粪的 VFAs 含量最大值分别为 $1086.08 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1282.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1689.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1696.89 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。之后随着产氢、产乙酸菌的不断生长,乙酸、二氧化碳和氢气的含量增加,有利于产甲烷菌的

生长,随着产气量增加,VFAs 被大量消耗,所以 VFAs 含量持续下降。在发酵持续 36 天后,TS 为 8% 的消化器内 VFAs 含量低于仪器测量范围,测量结果为 0。在发酵结束时,其余各组的 VFAs 含量分别为 55.532 mg·L⁻¹、60.7435 mg·L⁻¹和 65.321 mg·L⁻¹。

2.3.4 pH 值分析

消化器内发酵物料的 pH 值主要受挥发性酸和氨氮浓度的影响,尤其是在酸化阶段。由于产甲烷菌比消化器内其他菌种对于 pH 值的变化更加敏感,所以当 pH 值过高或过低时都会影响厌氧发酵的产气效果^[22]。特别是 pH 值过低时。消化器中挥发性酸未被及时利用而产生的大量积累会对发酵过程产生不利的影响,严重时甚至会发生酸败,这一现象往往发生在酸化阶段,因此维持 pH 值的稳定是保证厌氧发酵稳定进行的有效手段^[23]。

图 16 是中温发酵过程中牛粪 pH 值的变化图。在厌氧发酵的前期过程,在中温条件下,产甲烷菌活动不旺盛,消化器内微生物的生命活动主要是由水解酸化细菌承担,难溶性有机物在它们的作用下,被分解为水溶性有机质,又进而转化为大量的脂肪酸,而产甲烷菌又未能及时消耗这些脂肪酸,使得发酵罐中有机酸不断积累,所以所有发酵组发酵罐内 pH 值出现明显的降低。在反应的第 6 天,各组的 pH 值达到最小值,分别为 6.491、6.848、7.038 和 6.887。随着发酵的进行,产甲烷菌逐渐作为优势菌落,并开始利用脂肪酸,又由于氨化作用,原料的 pH 值开始上升,又逐渐趋于稳定,在发酵结束时,各组的 pH 值分别为 8.148、8.199、8.248 和 8.217。

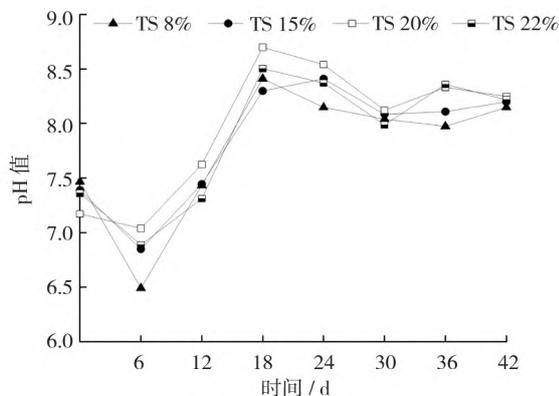


图 16 中温发酵过程中牛粪 pH 值的变化

3 结论

(1) 在整个厌氧发酵过程中,初始 TS 值高的牛粪的表观粘度始终大于初始 TS 值低的牛粪,且随

着厌氧发酵的进行,物料表观粘度逐渐降低并趋于稳定。同时证明,在线粘度计能够有效反映厌氧发酵过程中物料的流变特性变化情况。

(2) 不同初始 TS 值牛粪的累计产气量与初始 TS 值成正比。牛粪物料的初始 TS 值越高,其到达产气高峰所需的时间越长,同时也反映出物料的流变特性与其厌氧消化产气特性的关系,即随着物料粘度的升高,对产气的抑制效果也越高。

(3) 在整个厌氧发酵过程中,各实验组均未出现明显抑制产气现象,说明牛粪在中温干发酵时依旧具有较好的稳定性。

参考文献:

- [1] 王元芳,古鹏,刘存庆,等. 畜禽养殖业污染物的无害化处理及资源化利用分析[J]. 江西农业学报, 2020, 32(06): 127-132.
- [2] 孟庆欣. 牛粪玉米秸秆堆肥中微生物群落演替及相互作用关系研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2020.
- [3] El-Mashad H M, Van Loon W K P, Zeeman G, et al. Rheological properties of dairy cattle manure [J]. Biore-source Technology, 2005, 96(05): 531-535.
- [4] 刘刘,邓良伟,王智勇. 几种厌氧消化原料的流变特性及其影响因素[J]. 农业工程学报, 2009, 25(08): 204-209.
- [5] 李刚,郝炯驹,贺超,等. 牛粪厌氧发酵过程中的分层流变特性[J]. 农业工程学报, 2015, 31(19): 228-233.
- [6] 朱坤展,刘建禹,赵欣,等. 牛粪发酵原料流变特性与表观粘度研究[J]. 农机化研究, 2016, 38(12): 266-269.
- [7] Hreiz R, Adouani N, Fünfschilling D, et al. Rheological characterization of raw and anaerobically digested cow slurry [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 119: 47-57.
- [8] 蒋琴. 牛粪高温发酵过程中流变特性及产气规律研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- [9] Kariyama I D, Xiaodong Z, Binxin W. Physical and rheological properties of animal manure: a review [J]. Transactions of the ASABE, 2018, 61(03): 1113-1120.
- [10] Salehiyon A R, Minaei S, Razavi S J. Rheological properties of sand-laden dairy manure: Modeling by concentration and temperature [J]. Agricultural Engineering International: CIGR Journal, 2015, 17(01): 284-292.
- [11] 李丹妮,张克强,孔德望,等. 非混合接种对猪粪厌氧干发酵产气特性的影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15

- (01): 279 – 288.
- [12] 王 娇. 高含固污泥流变特性及其对厌氧消化产甲烷效能影响研究[D]. 邯郸: 河北工程大学 2021.
- [13] Buta S, Zoltán S, Zoltán S. ImPact of mixing intensity and duration on biogas production in an anaerobic digester: a review [J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2020, 40(04): 93 – 98.
- [14] 关山月, 郝炯驹, 王少鹏, 等. 中温厌氧发酵过程中原料流变特性研究[C]. 高等教育学会工程热物理专业委员会第二十一届全国学术会议论文集 2015.
- [15] 崔维栋. 混合物料协同厌氧消化产甲烷性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学 2018.
- [16] 李金平, 周丹丹, 张庆芳, 等. 温度对高浓度恒温厌氧发酵产沼气成分的影响 [J]. *兰州理工大学学报*, 2012, 38(06): 44 – 48.
- [17] 王子臣, 王 鑫, 张岳芳, 等. 沼液 COD 对黄瓜幼苗生长及土壤环境因子的影响 [J]. *中国农学通报*, 2019, 35(04): 15 – 22.
- [18] 李金平, 曹 鹏, 郭精韬, 等. 沼液回流对牛粪厌氧发酵工程影响 [J]. *太阳能学报*, 2021, 42(06): 469 – 475.
- [19] 宋云鹏, 刘吉宝, 陈梅雪, 等. 餐厨垃圾干式厌氧消化工艺中甲烷转化率及其限制性因素 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(05): 1697 – 1707.
- [20] 张玉秀, 孟晓山, 王亚炜, 等. 畜禽废弃物厌氧消化过程的氨氮抑制及其应对措施研究进展 [J]. *环境工程学报*, 2018, 12(04): 985 – 998.
- [21] 周丹丹. 混合原料批次恒温厌氧发酵动力学过程研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学 2014.
- [22] 赵 洪, 邓功成, 高礼安, 等. pH 值对沼气产气量的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2008, 4(19): 8216 – 8217 + 8330.
- [23] 文 凯. 不同类型原料发酵产气规律及影响因素研究 [D]. 重庆: 重庆大学 2016.