

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.03.021

牛粪与餐厨废弃物混合比例对厌氧发酵产氢的影响*

刘爽 李文哲

(东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030)

摘要: 为了提高厌氧产氢菌利用复杂原料产氢的能力和稳定性,在 35℃ 条件下,采用批式试验,考察了牛粪与餐厨废弃物混合比例对混合厌氧发酵产氢的挥发性固体产氢率、pH 值、液相末端产物组成和挥发性固体去除率等发酵特性的影响。试验结果表明,当牛粪与餐厨废弃物比例接近时,体系 pH 值维持在 5.5 左右,丁酸为主要液相末端产物,二者以 40:40 混合时,挥发性固体产氢率和挥发性固体去除率均达到最大值,分别为 17 mL/g 和 27.9%;当底物以餐厨废弃物为主时,体系 pH 值在 4.0 以下,乙醇为主要液相末端产物,不产氢;当牛粪为主要底物时,体系 pH 值在 6 以上,乙酸为主要液相末端产物,产氢率低。

关键词: 氢气 牛粪 餐厨废弃物 混合厌氧发酵

中图分类号: S216; X71 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)03-0114-05

Effects of Mixing Ratio on Hydrogen Production from Anaerobic Co-fermentation of Cattle Manure and Food Waste

Liu Shuang Li Wenzhe

(College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Evaluation of anaerobic co-fermentation of cattle manure (CM) and food waste (FW) was conducted in bath test at 35°C. Effects of mixing ratio on hydrogen yield, pH value, composition of dissolved fermentation products, and VS degradation rate were investigated. Results showed that a mixing ratio of 40:40 would significantly enhance the efficiency of hydrogen production, and the maximums of hydrogen yield and VS degradation rate (17 mL/g and 27.9%, respectively) were obtained. It is found that mixing ratios lead to different fermentation type. Mixing ratio of 40:40 achieved pH value of 5.5 and butyric acid type fermentation. At multi-FW case, phenomenon of no hydrogen production, ethanol as dominant dissolved fermentation products and pH value below 4.0 was observed. As far as case of multi-CM, low hydrogen production rate was achieved as well as acetic acid as dominant dissolved fermentation products and pH value above 6.0.

Key words: Hydrogen Cattle manure Food waste Co-fermentation

引言

原料类型是影响微生物厌氧发酵产氢的基础因素之一。由于不同原料具有不同的元素组成、营养成分和理化性质,因此不同原料的产氢发酵性能也不同。目前研究者已经分别以葡萄糖、木糖、蛋白质、脂肪等^[1-2]单纯原料作为模型底物,对厌氧发酵

产氢的机理进行了研究,同时也对农作物秸秆、畜禽粪便、餐厨废弃物等^[3-8]多种复杂原料的厌氧发酵产氢性能开展了研究。但上述研究往往采用单一原料进行发酵产氢,通常需要额外添加营养元素才能实现稳定产氢,这明显提高了制氢成本,不利于技术推广。

混合发酵可充分利用不同原料性质的互补性,

收稿日期: 2012-04-06 修回日期: 2012-05-11

*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD15B04)和科技部国际科技合作项目(2010DFB60680-1)

作者简介: 刘爽, 博士生, 主要从事生物质转化与利用领域研究, E-mail: liushuang0227@yahoo.com.cn

通讯作者: 李文哲, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质转化与利用领域研究, E-mail: liwenzhe9@163.com

可以实现对发酵过程的多尺度调控,对降低发酵系统运行成本、拓展应用范围具有重要作用。目前混合原料发酵在沼气发酵领域已经得到了广泛应用^[9-15]。在厌氧发酵产氢领域,研究者已经对餐厨废弃物和剩余污泥混合发酵产氢特性进行了研究^[16-17],本课题组也已对猪粪和马铃薯皮渣混合发酵产氢特性进行了探讨^[18]。

中国每年牛粪和餐厨废弃物的产生量分别达到了 19.10×10^8 t 和 1.4×10^7 t,是农村和城市有机固体废弃物的重要来源。牛粪的特点是木质纤维素含量高、碱度高,难水解酸化;餐厨废弃物的特点是淀粉、蛋白质、脂肪含量均较高,碱度低,易水解酸化。目前还没有针对牛粪与餐厨废弃物混合产氢的研究报道,如果能利用牛粪与餐厨废弃物进行混合发酵,发挥其协同作用,将对促进城乡有机固体废弃物的减量化和能源化具有重要意义。

本文采用批式试验,探讨牛粪和餐厨废弃物混合比例对产氢发酵特性的影响,以期对厌氧发酵制氢的产业化提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

牛粪取自哈尔滨市香坊区东北农业大学试验农场,牛饲料以稻草为主,辅以精饲料。餐厨废弃物取自东北农业大学餐厅,在使用前用粉碎机粉碎。2种底物在使用前均保存在 4℃ 冰箱中。接种物取自

长时间稳定运行的中温产甲烷反应器,接种前采用文献[5]所述方法进行预处理。底物及接种物性质见表1。

表1 底物及接种物的性质

Tab.1 Characteristics of substrates and inoculum

参数	牛粪	餐厨废弃物	接种物
总固体质量分数/%	22.15 ± 0.29	19.53 ± 0.33	5.19 ± 0.14
挥发性固体质量分数/%	18.21 ± 0.28	18.20 ± 0.31	3.51 ± 0.06
pH值	7.22 ± 0.04	5.28 ± 0.54	7.50 ± 0.02
碳氮比	18.81 ± 0.12	21.98 ± 0.15	23.26 ± 0.29
总碱度/mg·L ⁻¹	5171.57 ± 82	225.00 ± 99	2600 ± 41
氨态氮质量浓度/mg·L ⁻¹	599 ± 42	84 ± 6	873 ± 63
木质纤维素质量分数/%	51.35 ± 0.11	13.16 ± 0.12	
蛋白质质量分数/%	11.86 ± 0.12	15.72 ± 0.17	
脂肪质量分数/%	2.38 ± 0.11	29.38 ± 0.09	

1.2 试验设计

采用批式试验,以有效容积为 100 mL 的玻璃瓶作为反应器,接种率为 20%。牛粪和餐厨废弃物用蒸馏水稀释后按照表2所示的配比进行混合,并测定发酵初始条件。每个水平重复3次,结果取平均值。在 35℃,振荡频率为 120 r/min 条件下培养至所有水平都停止产气。

表2 试验设计及发酵初始条件

Tab.2 Experiment setup and initial conditions

编号	牛粪质量/g	餐厨废弃物质量/g	总固体质量分数/%	挥发性固体质量分数/%	pH值	碳氮比	总碱度/mg·L ⁻¹
1	0	80	7.13	6.56	4.99	20.86	1 505.09
2	10	70	7.03	6.37	5.44	20.55	1 816.15
3	20	60	6.92	6.18	5.88	20.23	2 132.68
4	30	50	6.81	5.99	6.33	19.91	2 444.46
5	40	40	6.71	5.80	6.76	19.60	2 754.08
6	50	30	6.60	5.61	7.21	19.28	3 066.96
7	60	20	6.51	5.43	7.67	18.96	3 398.85
8	70	10	6.39	5.23	8.09	18.65	3 692.78
9	80	0	6.28	5.04	8.54	18.33	4 008.16

1.3 分析方法

发酵所产生的生物气采用气体采样袋收集,并以排水法每 24 h 对产气量测定一次。气体中 H₂、CH₄、CO₂ 和 N₂ 的浓度和发酵末期发酵液中的挥发性脂肪酸(包括乙酸、丙酸和丁酸)以及乙醇含量,均采用文献[18]所述方法测定。

氨态氮质量浓度采用 Foss Kjeltac 2300 全自动凯式定氮仪测定。

总固体质量分数、挥发性固体质量分数、pH 值和总碱度采用标准方法测定^[19]。

2 结果与讨论

2.1 混合比例对厌氧发酵产氢性能的影响

整个发酵过程持续 168 h,所有处理组产生的生物气的主要成分均为 H₂ 和 CO₂,未检出 CH₄。

原料比例对挥发性固体产氢率的影响如图1所

示。由图可见,原料比例不同时反应体系的产氢行为为差异显著。当底物以餐厨废弃物为主(0:80、10:70和20:60)或以牛粪为主时(70:10和80:0),体系都没有氢气产生。只有二者比例接近相等时(30:50、40:40、50:30和60:20),体系才能够产生氢气,且在二者比例为40:40时,挥发性固体产氢率达到最大值17 mL/g。

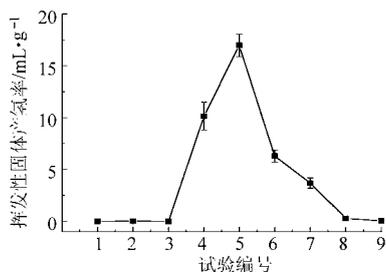


图1 不同牛粪/餐厨废弃物配比下挥发性固体产氢率

Fig. 1 Hydrogen yield at different ratios of cattle manure and food waste

原料比例对累积产氢量随时间变化的影响如图2所示。

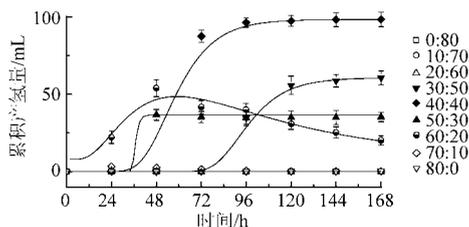


图2 不同牛粪/餐厨废弃物配比下累积产氢量随时间变化曲线

Fig. 2 Accumulative hydrogen production at different ratios of cattle manure and food waste

在所有产氢的处理组中,产氢特点也有所不同。当底物中餐厨废弃物较多时(30:50),体系经过了3 d的延迟期才开始产氢。这可能是因为当底物以餐厨废弃物为主时,接种物中的产氢菌需要一定时间才能适应新的环境成为优势菌群。而当底物中牛粪较多时(50:30和60:20),体系几乎没有经过延迟期,直接就开始产氢,但是产氢的量比较低。而且在产氢高峰过后,氢气还逐渐减少。原因可能是牛粪本身就含有产氢菌和嗜氢菌,在发酵初期,牛粪中的产氢菌和接种物中的产氢菌共同组成了产氢优势菌群,所以表现出快速产氢行为。同时由于牛粪以难降解的纤维成分为主,当混合发酵体系中易降解的有机质消耗殆尽时,嗜氢菌开始逐渐增长,表现为氢气被消耗,含量逐渐降低。

2.2 混合比例对pH值的影响

如图3所示,体系的最终pH值随牛粪配比的增加呈明显增长的趋势,当底物以餐厨废弃物为主时(0:80、10:70和20:60),pH值均在4.0以下,且

随牛粪比例提高而快速上升;在牛粪与餐厨废弃物比例接近相等时(30:50、40:40、50:30和60:20)pH值稳定在5.5左右;当牛粪比例进一步提高时,pH值继续升高至6.0以上。从图3中还可以发现,pH值的变化趋势与体系中氨态氮的浓度呈现出显著相关性(Pearson相关系数为0.94),说明牛粪中的氨态氮中和了发酵过程中所产生的挥发性脂肪酸,起到了稳定发酵体系pH值的作用。

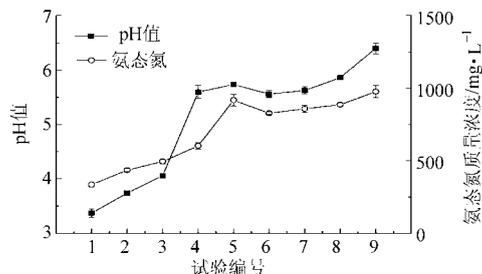


图3 不同牛粪/餐厨废弃物配比下氨态氮质量浓度和pH值曲线

Fig. 3 Ammonia nitrogen and pH value at different ratios of cattle manure and food waste

同时,综合分析图1~3,发现不同原料配比下产氢行为的显著不同可能是由于餐厨废弃物与牛粪的可降解性差异和碱度差异共同作用造成的。餐厨废弃物的主要成分为易降解的淀粉等物质,可以在很短时间内转化为短链脂肪酸,但其碱度较低、缓冲能力差,当底物以餐厨废弃物为主时,体系的pH值降至4以下,产氢菌的活性受到抑制,体系中没有氢气产生;而牛粪中难降解的粗纤维含量较高,在未进行任何预处理时水解速度慢,同时较高的氨态氮浓度使其碱度较高,当底物以牛粪为主时发酵体系的pH值很难降至5.5的最适值,体系也没有氢气产生。而当餐厨废弃物和牛粪的比例接近相等时,很好地实现了大分子水解为小分子过程和小分子转化为氢气与短链脂肪酸过程的平衡,同时创造了适宜的酸碱度条件,促进了产氢菌的生长和代谢活性。

2.3 混合比例对发酵类型的影响

图4总结了在发酵结束时(168 h)不同牛粪/餐厨废弃物配比下液相末端发酵产物各成分的质量浓度。由液相末端发酵产物组成分析可知,牛粪/餐厨废弃物配对其产酸发酵特征有直接影响。当底物以餐厨废弃物为主(0:80、10:70和20:60)时,液相末端发酵产物以乙醇为主(所占比例为65.2%~100%)。根据任南琪等^[20]的研究结果,乙醇型发酵由于可以避免酸性末端产物对微生物正常代谢过程的影响,具有很好的稳定性,是理想的产氢发酵类型。然而在本研究中却没有氢气产生。同时图3显示此时体系pH值较低,因此应该还存在其他酸性

末端产物,根据 Guo^[3] 的报道,推测可能为乳酸。Noike 和 Itoh 等^[21-22] 的研究结果表明在较低 pH 值条件下,容易发生同时产乙醇和乳酸的异乳酸发酵,此过程不仅不产氢,乳酸的存在还会抑制产氢微生物生长,从而解释了此时体系不产氢的原因。

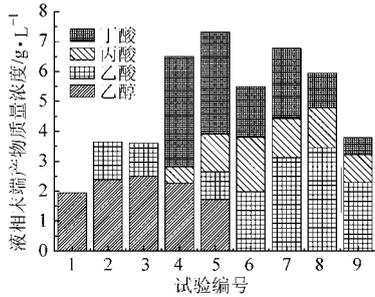


图4 不同牛粪/餐厨废弃物配比下液相末端发酵产物分布

Fig. 4 VFAs and ethanol profile at different ratios of cattle manure and food waste

当底物中牛粪与餐厨废弃物的比例接近时(30:50、40:40),pH 值稳定在 5.5 左右,乙醇在液相末端产物中所占质量分数降至 23.4%~34.8%,丁酸成为主要的液相末端产物,其所占质量分数为 46.6%~56.7%。此时体系开始大量产氢,说明此时的发酵类型属丁酸型发酵。而当牛粪比例进一步提高时,丁酸质量分数逐渐由 46.6% 降至 14.7%,乙酸逐渐转变为主要的液相末端产物,所占质量分数为 36.1%~60.5%;丙酸含量也有所增加,所占质量分数为 17.3%~33.1%。同时由图 1 可知,随着牛粪比例逐步升高,产氢量逐渐下降。这主要有两种可能的原因:其一,此时体系的生态条件接近丙酸菌的生态位,有利于发生丙酸型发酵^[20];其二,牛粪中普遍存在同型产乙酸菌,其利用 H₂ 和 CO₂ 合成乙酸的过程能够造成产氢率的降低,昌盛等^[23] 的研究结果也证明了这一点。

2.4 混合比例对底物降解的影响

体系的挥发性固体去除率如图 5 所示,呈现出先降后升再降的趋势。

当底物仅为餐厨废弃物时(0:80),挥发性固体去除率为 19.4%,而根据 2.2 节的分析可知,此时发酵体系的 pH 值较低,使产氢产酸过程受到抑制,成为了底物降解的限速步骤。当开始增加底物中牛粪比例时,挥发性固体去除率降至 16.7%。这可能

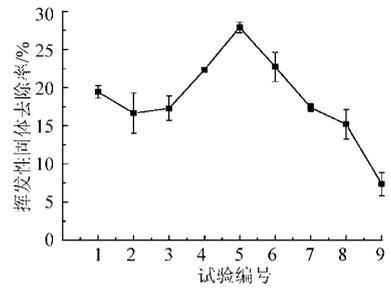


图5 不同牛粪/餐厨废弃物配比下挥发性固体去除率曲线

Fig. 5 VS degradation rate at different ratios of cattle manure and food waste

是因为增加的牛粪尚不足以解除低 pH 值对产酸产氢的抑制作用,同时又增加了牛粪中难降解的粗纤维,使体系的挥发性固体去除率低于 0:80 组。随着牛粪比例的进一步提高,挥发性固体去除率开始快速上升,在牛粪与餐厨废弃物比例为 40:40 时达到最大值 27.9%。这主要是因为牛粪的逐渐添加解除了低 pH 值对产酸产氢过程的抑制,实现了水解和酸化的平衡,进而提高了底物有机质的水解率。当继续提高牛粪比例时,牛粪中粗纤维的水解过程成为发酵过程的限速步骤,导致挥发性固体去除率直线下降。上述结果表明牛粪和餐厨废弃物经适当混合可显著提高底物的降解率。

3 结论

(1) 牛粪与餐厨废弃物的混合比例显著影响厌氧发酵产氢特性。其影响主要是通过改变体系的发酵类型来实现的,在餐厨废弃物为主要底物时,体系 pH 值在 4.0 以下,呈现出以乙醇为主要液相末端产物,但不产氢的代谢特征;当牛粪与餐厨废弃物比例接近时,体系 pH 值维持在 5.5 左右,呈现出以丁酸为主要液相末端产物,产氢率高的代谢特征,挥发性固体产氢率达到最大值 17 mL/g;当牛粪为主要底物时,体系 pH 值升高至 6 以上,乙酸为主要液相末端产物,产氢率降低。

(2) 适当比例的牛粪与餐厨废弃物混合发酵可以平衡水解过程和产酸产氢过程,解除低 pH 值对产酸产氢过程的抑制,显著提高牛粪和餐厨废弃物的固体降解率。在牛粪与餐厨废弃物比例均等时体系挥发性固体去除率达到最大值 27.9%。

参 考 文 献

- Hallenbeck P C. Fermentative hydrogen production: principles, progress, and prognosis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(17): 7 379 ~ 7 389.
- Hawkes F R, Hussy I, Kyazze G, et al. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: principles and progress[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(2): 172 ~ 184.
- Guo X M, Trably E, Latrille E, et al. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(19): 10 660 ~ 10 673.

- 4 Cui M J, Shen J Q. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 1 120 ~ 1 124.
- 5 Xing Y, Li Z, Fan Y T, et al. Biohydrogen production from dairy manures with acidification pretreatment by anaerobic fermentation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2010, 17(2): 392 ~ 399.
- 6 Zhu H, Stadnyk A, Béland M, et al. Co-production of hydrogen and methane from potato waste using a two-stage anaerobic digestion process [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(11): 5 078 ~ 5 084.
- 7 Shin H S, Youn J H, Kim S H. Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(13): 1 355 ~ 1 363.
- 8 Kim D H, Kim S H, Shin H S. Hydrogen fermentation of food waste without inoculum addition [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2009, 45(3): 181 ~ 187.
- 9 Li Y, Yan X L, Fan J P, et al. Feasibility of biogas production from anaerobic co-digestion of herbal-extraction residues with swine manure [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(11): 6 458 ~ 6 463.
- 10 Riaño B, Molinuevo B, García-González M C. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4 131 ~ 4 136.
- 11 Ferreira L, Duarte E, Figueiredo D. Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig slurry for biogas production—a pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116: 285 ~ 289.
- 12 Zhang L, Lee Y W, Jahng D. Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: focusing on the role of trace elements [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5 048 ~ 5 059.
- 13 Neves L, Oliveira R, Alves M M. Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(6): 1 957 ~ 1 962.
- 14 楚莉莉,李铁冰,冯永忠,等. 猪粪麦秆不同比例混合厌氧发酵特性试验[J]. *农业机械学报*, 2011, 42(4): 100 ~ 104.
Chu Lili, Li Yibing, Feng Yongzhong, et al. Characteristics of co-digestion of pig dung and wheat straw in various ratios [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2011, 42(4): 100 ~ 104. (in Chinese)
- 15 赵云飞,刘晓玲,李十中,等. 餐厨垃圾与污泥高固体联合厌氧产沼气的特性[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(10): 255 ~ 260.
Zhao Yunfei, Liu Xiaoling, Li Shizhong, et al. Characteristics of high-solids anaerobic co-fermentation for converting food waste and excess sludge to biogas [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(10): 255 ~ 260. (in Chinese)
- 16 Kim S H, Han S K, Shin H S. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(15): 1 607 ~ 1 616.
- 17 Kim D H, Kim S H, Kim H W, et al. Sewage sludge addition to food waste synergistically enhances hydrogen fermentation performance [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(18): 8 501 ~ 8 506.
- 18 刘爽,李文哲. 猪粪与马铃薯皮渣混合厌氧发酵产氢特性[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(16): 197 ~ 202.
Liu Shuang, Li Wenzhe. Characteristics of hydrogen production from anaerobic co-fermentation of pig manure and potato pulp [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(16): 197 ~ 202. (in Chinese)
- 19 国家环境保护总局,水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
- 20 任南琪,秦智,李建政. 不同产酸发酵菌群产氢能力的对比与分析[J]. *环境科学*, 2003, 24(1): 70 ~ 74.
Ren Nanqi, Qin Zhi, Li Jianzheng. Comparison and analysis of hydrogen production capacity with different acidogenic fermentative microflora [J]. *Environmental Science*, 2003, 24(1): 70 ~ 74. (in Chinese)
- 21 Noike T, Takabatake H, Mizuno O, et al. Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(11 ~ 12): 1 367 ~ 1 371.
- 22 Itoh Y, Tada K, Kanno T, et al. Selective production of lactic acid in continuous anaerobic acidogenesis by extremely low pH operation [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2012, 114(5): 537 ~ 539.
- 23 昌盛,李建政,李伟光,等. 厌氧活性污泥发酵制氢系统中同型产乙酸作用及其控制[J]. *太阳能学报*, 2011, 32(4): 439 ~ 445.
Chang Sheng, Li Jianzheng, Li Weiguang, et al. Homoacetogenesis inhibiting process and its role on anaerobic fermentative hydrogen production system [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2011, 32(4): 439 ~ 445. (in Chinese)
- 24 李轶,李磊,张大雷,等. 餐厨垃圾和牛粪混合厌氧发酵工艺优化[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(增刊): 180 ~ 185.
Li Yi, Li Lei, Zhang Dalei, et al. Process optimization of anaerobic fermentation with mixed material of food garbage and cow dung [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(Supp.): 180 ~ 185. (in Chinese)