

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.12.034

生物炭添加对鸡粪厌氧消化产气特性的影响^{*}

潘君廷^{1,2} 邱凌^{1,2} A. A. M. Hassanein^{1,3} 郜天磊^{2,4} 梁勇^{1,2}

(1. 西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学农业部农村可再生能源开发利用西部试验站, 陕西杨凌 712100;

3. 苏伊士运河大学机械与电子工程学院, 伊斯梅利亚 41522; 4. 西北农林科技大学农学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 在(35 ± 1)℃条件下,采用序批式厌氧消化工艺进行了L₉(3³)正交试验,以生物炭添加量、生物炭粒径和接种量为因素探索生物炭添加对鸡粪厌氧消化产气特性影响,得出了鸡粪添加生物炭厌氧消化产气的最佳工艺组合。结果表明,各因素对鸡粪厌氧消化产气特性的影响从大到小依次为:生物炭添加量(极显著)、生物炭粒径(不显著)、接种量(不显著)。最佳处理组合总固体产气率为345.96 mL/g,挥发性固体产气率为420.62 mL/g,比对照组提高了45.24%。生物炭粒径对甲烷体积分数有极显著影响。

关键词: 生物炭 鸡粪 厌氧消化 产气特性 正交试验

中图分类号: Q77; S216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)12-0229-05

引言

截至2009年,我国规模化养殖场鸡粪排放量为1.26亿t,沼气生产潜力为101.3亿m³[1-2]。鸡粪中含有饲料中未被消化的35%的氮和16%的磷,如处理不当将导致持久污染[3]。厌氧消化技术被长期应用于畜禽粪便处理,在处理畜禽粪便带来污染的同时获得沼气。鸡粪属于高氮原料,在长期运行的高氮原料厌氧消化体系中氨氮浓度会逐渐升高形成氨氮抑制作用[4-5]。Bujoczek等[6]认为厌氧消化体系中游离氨的质量浓度大于250 mg/L时,产甲烷便会停止。Abouelenien等[7]研究了降低鸡粪中的氨氮浓度来增加鸡粪厌氧消化产气。目前鸡粪厌氧消化主要通过多原料混合厌氧消化的方式调节碳氮比例[8-10]。多原料混合厌氧消化操作和过程控制较为复杂,对于厌氧消化原料较为单一的大型养鸡场较难应用。

生物炭是生物质在完全或部分缺氧的条件下经热裂解、炭化产生的一类高度芳香化、难溶性的固态物质[11-12]。生物炭富含有机碳,可以增加土壤有机碳含量[13]。Kolb等研究表明生物炭施入土壤后可以选择性地吸附多种离子,对NH₄⁺、NO₃⁻吸附作用较强[14]。Pietikainen等认为生物炭巨大的比表面积及对离子的吸附作用为土壤微生物提供了良好的栖

息环境,可富集微生物群落[15]。为此,本文在(35 ± 1)℃条件下,采用序批式厌氧消化工艺进行L₉(3³)正交试验,旨在探索添加生物炭对鸡粪厌氧消化产气特性的影响,为高氮原料厌氧消化碳氮耦合优质高产工艺理论研究和生产应用提供技术支撑。

1 材料和方法

1.1 试验原料

新鲜鸡粪取自陕西省杨凌示范区某养鸡场,手工剔除鸡毛和大的杂物,用自封袋封好后放置于4℃冰箱中冷藏备用。生物炭取自陕西亿鑫生物能源科技开发有限公司以果园废弃果木于550℃厌氧条件下制备的木质生物炭,固定碳含量为85.58%。粉碎后分别取粒径0.45~0.90 mm(能通过20目筛不能通过40目筛,以下简称20目)、0.30~0.45 mm(能通过40目筛不能通过60目筛,以下简称40目)、0~0.30 mm(能通过60目筛,以下简称60目)备用。接种物取自本实验室长期驯化的厌氧消化污泥。试验原料的总固体质量分数、挥发性固体质量分数和碳氮比特性见表1。

1.2 试验装置

试验采用排水集气法,试验装置如图1所示。

待测厌氧消化料液装在500 mL厌氧消化瓶中,通过橡胶塞密封后与外界空气隔绝,向反应器中吹

收稿日期:2014-07-21 修回日期:2014-08-10

^{*} 国家农村沼气科技支撑资助项目(2010-120)和农业部农村能源科技专项资助项目(2014-30)

作者简介:潘君廷,博士生,主要从事生物质能研究,E-mail: junting0739@gmail.com

通讯作者:邱凌,教授,博士生导师,主要从事生物质能和生态农业研究,E-mail: QL2871@126.com

表1 试验原料的特性

Tab.1 Characteristics of raw materials

原料特性	总固体	挥发性	挥发性固体	
	质量	固体质量	占总固体质量	碳氮比
	分数/%	分数/%	百分比/%	
接种物	7.39	4.49	60.83	
鸡粪	34.53	28.38	82.25	8.21
生物炭(20目)	96.84	83.40	86.12	
生物炭(40目)	97.00	82.88	85.45	
生物炭(60目)	97.03	83.02	85.56	

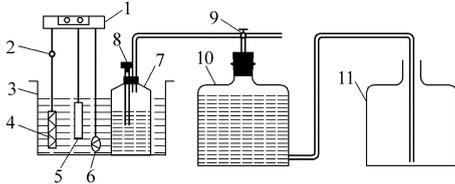


图1 厌氧消化装置图

Fig.1 Device of anaerobic digestion

1. 温控仪 2. 交流接触器 3. 水槽 4. 电热管 5. 热电偶 6. 循环水泵 7. 厌氧消化瓶 8. 取样口 9. 玻璃三通接头 10. 集气瓶 11. 计量瓶

入氮气 1 min 排出厌氧消化瓶中的空气,保证厌氧消化瓶中绝对的厌氧环境。通过计量瓶向集气瓶回水,将集气瓶中的气体通过玻璃三通接头及玻璃三通接头右边管路排入集气袋中收集保存并用于气体测试分析。

1.3 试验设计

采用 $L_9(3^3)$ 正交试验设计,在 $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ 条件下进行序批式厌氧消化,探索生物炭添加量(占总固体质量百分比,下同)、接种量、生物炭粒径对鸡粪厌氧消化产气量和甲烷含量的影响特性。正交试验因素水平选择基于前期的单因素试验。因素水平如表 2 所示。设置空白组(只添加接种物,不含厌氧消化原料)和对照组(不添加生物炭的鸡粪,接种量为 30%,料液总固体质量分数为 8.84%),试验共分 11 组(含一对照组和一空白组)进行,每组设 3 个平行,以 3 个平行的平均产气量为每天产气量。每天记录产气量,定期分析气体成分。厌氧消化开始前后分别测定各试验组厌氧消化料液的总固体质量分数、挥发性固体质量分数及 pH 值。

表2 因素水平

Tab.2 Level of factors

水平	因素		
	生物炭添加量/%	接种量/%	生物炭粒径/目
1	2.5	20	20
2	5.0	25	40
3	7.5	30	60

1.4 检测方法

总固体质量分数、挥发性固体质量分数用加热干燥法及马弗炉灼烧法测定^[16];通过排水法收集气体,并用量筒测定每天排出的水确定日产气量;总有机碳采用过硫酸盐氧化法通过总有机碳分析仪(YLJS2013-01型,日本岛津公司)测定;总凯氏氮:采用凯氏定氮法用全自动凯氏定氮仪(UDK159型,意大利VELP Scientifica公司)测定,鸡粪碳氮比为总凯氏氮与总有机碳质量的比值;甲烷含量采用气相色谱仪(GC2014C型,日本岛津公司)测定^[9];厌氧消化液前、后 pH 值用 pH 计(FE20型,梅特勒-托利(上海)有限公司)测定。绘图用 Origin 8.0 软件,方差分析及数据预测用 Design-Expert 8.0 进行分析。

2 结果与分析

2.1 厌氧消化产气特性

鸡粪添加生物炭厌氧消化产气特性如图 2 所示。由图 2a 可知所有试验组和对照组均能平稳启动且日产气量变化趋于一致,说明生物炭的添加对鸡粪厌氧消化日产气量变化趋势无显著影响。试验组和对照组均出现 3 个较明显的产气高峰,第 1 个产气高峰出现于第 3 天,由厌氧消化四阶段理论^[17]可知,该产气高峰主要是水解产酸菌将厌氧消化底物的大分子物质分解成挥发性脂肪酸,同时产生二氧化碳,此时甲烷含量较低,如图 2c 所示。随后日产气量下降,可能是由于挥发性脂肪酸的累积对产甲烷菌产生抑制作用。第 2 个产气高峰出现于第 11 天,此时厌氧消化进入酸性衰退阶段,产甲烷菌消耗挥发性脂肪酸产生甲烷,由图 2c 也可以看出此时所产气体中甲烷含量较高且第 3~11 天甲烷含量一直呈上升趋势。厌氧消化进行至第 25 天左右时出现了第 3 个小产气高峰,这可能是由于难降解的丙酸等被产甲烷菌分解利用产生甲烷。对照组累积产气量最低,累积产气量为 5 867 mL,总固体和挥发性固体产气率分别为:238.21 mL/g 和 289.61 mL/g。生物炭添加量为 5.0%,生物炭粒径为 40 目,接种量为 25% 时产气效果最佳,累积产气量 8 521 mL,总固体产气率为 345.96 mL/g,挥发性固体产气率为 420.62 mL/g。挥发性固体产气率比对照组增长了 45.24%。由图 2c 可以看出添加生物炭的鸡粪厌氧消化过程中甲烷含量要高于不添加生物炭的试验组,可能是由于生物炭中裸露的羰基与二氧化碳结合,降低了二氧化碳含量,提高了甲烷含量,这与郑戈等提出的甲烷原位富集法进行沼气提纯的思想一致^[18],同时也印证了 Mao 等提出的生物炭中裸露的

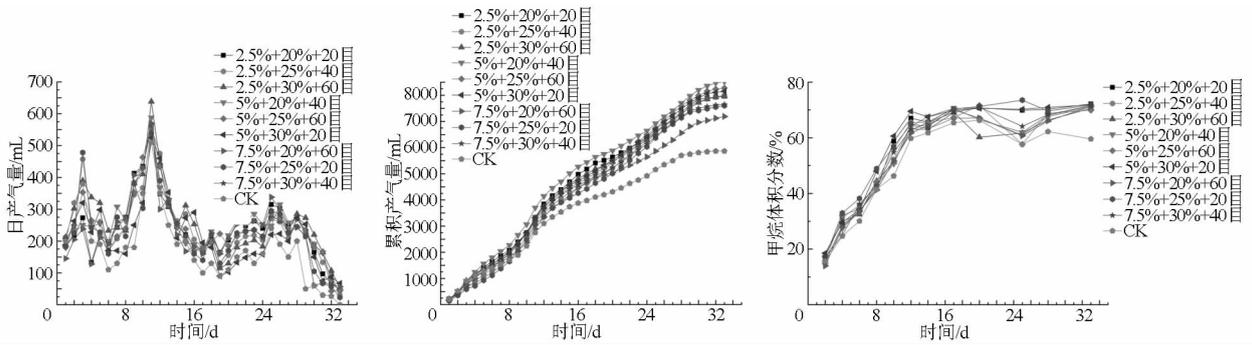


图 2 厌氧消化的产气特性

Fig. 2 Characteristics of biogas production

羰基可以与二氧化碳结合的结论^[19]。

2.2 影响因素分析

试验结果如表 3(表中 A、B、C 表示生物炭添加量、接种量、生物炭粒径水平值)所示。表中 K_i ($i = 1, 2, 3$) 为某个因素 i 水平下的累积产气量。 $K_{i,avg}$ 表示对其水平取均值, $R_{avg} = K_{i,avg(max)} - K_{i,avg(min)}$ 。 R_{avg} 越大,说明该因素对累积产气量的影响越明显。累积产气量预测值通过 Design-Expert 8.0 软件得到。

表 3 $L_9(3^3)$ 正交试验结果

Tab. 3 Results of $L_9(3^3)$ orthogonal design

试验序号	A	B	C	累积产气量/mL	预测值/mL	残差/mL
1	1	1	1	7 965	7 956.22	8.78
2	1	2	2	7 974	8 097.22	-123.22
3	1	3	3	7 978	7 863.56	114.44
4	2	1	2	8 521	8 441.22	79.78
5	2	2	3	8 275	8 207.56	67.44
6	2	3	1	8 153	8 300.22	-147.22
7	3	1	3	7 193	7 374.89	-181.89
8	3	2	1	7 606	7 467.56	138.44
9	3	3	2	7 652	7 608.56	43.44
对照组				5 867	—	—
空白组				0	—	—
K_1	23 917	23 679	23 724			
K_2	24 949	23 855	24 147			
K_3	22 451	23 783	23 446			
$K_{1,avg}$	7 972	7 893	7 908			
$K_{2,avg}$	8 316	7 952	8 049			
$K_{3,avg}$	7 484	7 928	7 815			
R_{avg}	833	59	234			

由表 3 极差分析可知:各因素对鸡粪添加生物炭厌氧消化累积产气量影响从大到小依次为:生物炭添加量、生物炭粒径、接种量。极差分析只能直观反映三因素对鸡粪添加生物炭厌氧消化产气影响的主次顺序,试验中误差引起的数据波动并不能通过极差分析反映出。因此对表 3 中的数据通过 Design-Expert 8.0 软件进行方差分析,方差分析结

果如表 4 所示。由表 4 可知生物炭添加量对鸡粪厌氧消化产气量有极显著的影响($P < 0.01$),接种量和生物炭粒径对挥发性固体产气量影响均不显著,生物炭粒径对甲烷体积分数(总产甲烷量占总产气量的百分比)有极显著影响($P < 0.01$),接种量和生物炭添加量对甲烷体积分数影响均不显著。生物炭添加量、接种量、生物炭粒径对鸡粪厌氧消化产气量影响如图 3 所示。由图 3 可以看出:随着生物炭添加量的增加,产气量先增加后下降,变化幅度较大;接种量对产气量影响不大;随着生物炭粒径的减少,产气量也呈先增加后减少的趋势。由此可知通过该正交试验得到的鸡粪添加生物炭厌氧消化最佳工艺参数为:生物炭添加量为 5.0%,接种量为 25%,生物炭粒径为 40 目,但正交试验得到的试验结果并不能认为是绝对条件下的最优。

表 4 方差分析

Tab. 4 Analysis of variance

目标	来源	平方和	自由度	均方差	F	P	显著性
产气量	A	1 050 000	2	525 200	15.90	0.004 0	显著
	B	83 068	2	41 534	0.21	0.813 4	不显著
	C	5 219	2	2 609.5	0.013	0.987 5	不显著
甲烷体积分数	A	1.80	2	0.90	0.13	0.882 1	不显著
	B	6.63	2	3.32	0.53	0.611 7	不显著
	C	34.79	2	17.39	11.47	0.008 9	显著

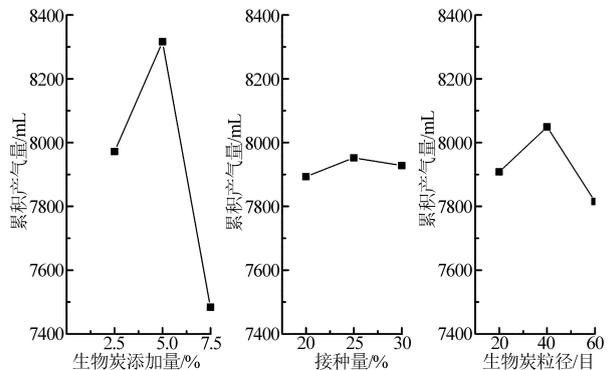


图 3 因素与指标关系曲线

Fig. 3 Relation between factor and index

2.3 厌氧消化料液特性

厌氧消化前后料液特性如表5所示。试验组和对照组厌氧消化前后料液的总固体质量分数和挥发性固体质量分数均下降,添加生物炭组的总固体和挥发性固体降解率及累积产气量均高于对照组,说明添加生物炭可以促进鸡粪厌氧消化,增加产气潜力。试验组和对照组厌氧消化前后 pH 值均在适宜的 pH 值范围内。添加 2.5% 生物炭和添加 5.0% 生物炭试验组中累积产气量与总固体和挥发性固体降解率呈对应关系,二者均高于添加 7.5% 生物炭试

表5 厌氧消化前后料液的特性

Tab.5 Characteristics of materials before and after anaerobic digestion

试验组	总固体质量		挥发性固体质量		pH 值	
	分数/%		分数/%		pH 值	
	消化前	消化后	消化前	消化后	消化前	消化后
1	11.11	4.23	8.68	2.66	6.86	7.02
2	11.12	4.44	8.67	2.76	6.62	6.98
3	11.09	5.40	8.67	3.07	6.82	7.12
4	13.62	5.28	10.58	3.59	7.02	7.06
5	13.60	5.80	10.59	3.69	6.96	6.74
6	13.59	5.44	10.61	3.83	7.15	7.33
7	16.12	8.32	12.69	4.22	7.32	7.08
8	16.10	8.74	12.68	4.92	7.54	6.99
9	16.07	8.68	12.72	4.08	7.35	7.24
对照	8.84	6.79	6.46	4.10	6.56	6.78

验组。

在本试验中并没有随着厌氧消化的进行而出现酸抑制和氨抑制现象,这是由于添加的生物炭为微生物提供了良好的生长环境,提升了微生物对不良环境(如高氨氮浓度、高游离氨浓度、高挥发性脂肪酸浓度等)的抵御能力。生物炭中还含有一定量可被微生物降解利用的有机碳^[20],起到一定的调节厌氧消化料液碳氮比作用,此外,本试验的接种物取自长期驯化的厌氧污泥,对原料有一定的适应性。

3 结论

(1) 添加生物炭对鸡粪厌氧消化具有促进作用,可明显提高其产气潜力,得出最佳工艺参数为:生物炭添加量为 5.0%,接种量为 25%,生物炭粒径为 40 目。该条件下累积产气量为:8 521 mL,总固体和挥发性固体产气率分别为:345.96 mL/g 和 420.62 mL/g,比对照组提高了 45.24%。

(2) 各因素对鸡粪厌氧消化产气特性影响从大到小依次为:生物炭添加量、生物炭粒径、接种量,其中生物炭添加量对产气特性有极显著影响($P < 0.01$),接种量和生物炭粒径均未达到显著水平。

(3) 生物炭粒径对甲烷体积分数有极显著影响($P < 0.01$),生物炭添加量和接种量对甲烷体积分数影响不显著。

参 考 文 献

- 李文哲,徐名汉,李晶宇. 畜禽养殖废弃物资源化利用技术发展分析[J]. 农业机械学报,2013,44(5):135-142.
Li Wenzhe, Xu Minghan, Li Jingyu. Prospect of resource utilization of animal faeces wastes[J]. Transaction of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(5): 135-142. (in Chinese)
- 田宜水. 中国规模化养殖场畜禽粪便资源沼气生产潜力评价[J]. 农业工程学报,2012,28(8):230-234.
Tian Yishui. Potential assessment on biogas production by using livestock manure of large-scale farm in China [J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(8):230-234. (in Chinese)
- 李玉秀,高瑜,王洪娟. 规模鸡场的环境净化及综合利用[J]. 中国畜牧兽医文摘,2013,29(5):38.
- 杜连柱,杨继东,张克强,等. 厌氧消化过程氨抑制研究进展[J]. 可再生能源,2012,30(4):70-74.
Du Lianzhu, Yang Jidong, Zhang Keqiang, et al. A review on research of ammonia inhibition in anaerobic digestion [J]. Renewable Energy Resources,2012,30(4):70-74. (in Chinese)
- Ye Chen, Jay J Cheng, Kurt S Creamer. Inhibition of anaerobic digestion process: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4044-4064.
- Bujoczek G, Oleszkiewicz J, Sparling R, et al. High solid anaerobic digestion of chicken manure [J]. Journal of Agricultural Engineering Research,2000,76(1):51-60.
- Abouelenien F, Fujiwara W, Namba Y, et al. Improved methane fermentation of chicken manure via ammonia removal by biogas recycle[J]. Bioresource Technology,2010,101(16):6368-6373.
- 王晓娇,杨改河,冯永忠,等. 鸡粪、猪粪与秸秆混合厌氧发酵配比参数优化[J]. 农业机械学报,2013,44(11):133-138.
Wang Xiaojiao, Yang Gaihe, Feng Yongzhong, et al. Optimization of ration of feeding substrates in anaerobic co-digestion of chicken manure, swine manure and straw [J]. Transaction of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2013,44(11):133-138. (in Chinese)
- 李东,叶景清,甄峰,等. 稻草与鸡粪对比对混合厌氧消化产气率的影响[J]. 农业工程学报,2013,29(2):232-238.
Li Dong, Ye Jingqing, Zhen Feng, et al. Effects of anaerobic co-digestion of different proportions between rice straw and chicken manure on biogas yield rate [J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(2): 232-238. (in Chinese)
- 李文静,张彤,李伟,等. 鸡粪与水稻秸秆混合厌氧发酵特性研究[J]. 西北农林科技大学学报:自然科学版,2011,39(1):

137 - 143.

Li Wenjing, Zhang Tong, Li Wei, et al. Study on the characteristics of anaerobic digestion of mixed chicken manure and rice straw[J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2011, 39(1): 137 - 143. (in Chinese)

- 11 Antal M J, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(8): 1619 - 1640.
- 12 Azargohar R, Dalai A K. Biochar as a precursor of activated carbon[J]. Appl. Biochem. Biotechnol., 2006, 131(1-3): 762 - 773.
- 13 Kimetu J M, Lehmann J. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents[J]. Australian Journal of Soil Research, 2010, 48(7): 577 - 585.
- 14 Kolb S E, Fermanich K J, Dornbush M, et al. Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils[J]. Soil Science Society of American Journal, 2009, 73(4): 1173 - 1181.
- 15 Pietikainen J, Kiikkila O, Fritze H. Charcoal as a habitat for microbes and its effect on the microbial community of the underlying humus[J]. OIKOS, 2000, 89(2): 231 - 242.
- 16 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
- 17 Zeikus J G. Proceedings of the first international symposium on anaerobic digestion, Cardiff University, 1979 [C]. London: Applied Science Publisher, 1980.
- 18 郑戈, 张全国. 沼气提纯生物天然气技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2013, 29(17): 1 - 8.
Zheng Ge, Zhang Quanguo. Review on biogas upgrading technologies for producing biomethane [J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(17): 1 - 8. (in Chinese)
- 19 Mao J D, Johnson R L, Lehmann J, et al. Abundant and stable char residues in soils: implications for soil fertility and carbon sequestration [J]. Environment Science & Technology, 2012, 46(17): 9571 - 9576.
- 20 Zwieten L Van, Kimber S, Morris S, et al. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility [J]. Plant and Soil, 2010, 327: 235 - 246.

Orthogonal Experiment on Biogas Production Characteristics of Chicken Manure with Biochar

Pan Junting^{1,2} Qiu Ling^{1,2} A. A. M. Hassanein^{1,3} Gao Tianlei^{2,4} Liang Yong^{1,2}

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China

2. Northwest Research Center of Rural Renewable Energy Exploitation and Utilization of M. O. A., Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China 3. College of Mechanical and Electronic Engineering, Suze Canal University, Ismailia 41522, Egypt

4. College of Agronomy, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: An $L_9(3^3)$ of orthogonal experiment on batch anaerobic digestions was conducted in order to investigate the effects to biogas production characteristics by adding biochar in anaerobic digestion of chicken manure under the mesospheric condition (35 ± 1) °C. The effects of the three factors including biochar concentration, inoculums concentration and biochar thickness on biogas production characteristics were determined. The optimal combination of these three factors was achieved. The results showed that the factors affect biogas production from highest to lowest were biochar concentration (very significant), biochar thickness (not significant), and inoculums concentration (not significant). The effect of thickness of biochar to methane contents achieved a very significant level.

Key words: Biochar Chicken manure Anaerobic digestion Biogas characteristics Orthogonal experiments