

微晶化磷钾矿粉催化牛粪厌氧消化试验

张仙梅¹ 云斯宁¹ 杜玉凤¹ 盖国胜^{1,2} 杨玉芬^{2,3} 何振全^{3,4}

(1. 西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084;
3. 淄博清大粉体材料工程有限公司, 淄博 255000; 4. 山东滨州清大科技有限责任公司, 滨州 251800)

摘要: 为了提高沼气发酵效率和沼气产量,以不同磷钾矿粉为沼气发酵的功能催化剂,探讨其对牛粪厌氧发酵的影响。试验设8个处理,分别为空白处理(CK),添加2.5%(T1)、5.0%(T2)、7.5%(T3)、10.0%(T4)云南微晶化磷矿粉,5.0%(T5)河南微晶化磷矿粉,5.0%(T6)云南普通磷矿粉和5.0%(T7)河南微晶化钾矿粉。试验结果表明:微晶化磷矿粉量的增加,显著地提高了沼气累积产气量。添加7.5%处理的微晶化磷矿粉发酵启动最快,产气率最高,CH₄体积分数达62.5%,VS去除率为61.99%,COD值为4871.4 mg/L,VFA质量浓度为469.9 mg/L。当微晶化磷矿粉添加量高达10.0%时,VS沼气累积产气量下降到317.63 mL/g。添加7.5%微晶化磷矿粉是改善牛粪厌氧消化的最适添加量。

关键词: 牛粪; 厌氧发酵; 功能催化剂; 微晶化; 磷矿粉; 钾矿粉

中图分类号: S216.4;O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)05-0183-08

Application of Microcrystalline Phosphate or Potassium Powder in Anaerobic Digestion of Cattle Manure as Functional Catalysts

Zhang Xianmei¹ Yun Sining¹ Du Yufeng¹ Gai Guosheng^{1,2} Yang Yufen^{2,3} He Zhenquan^{3,4}
(1. School of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. Zibo Tsingda Powder Material Engineering Co., Ltd., Zibo 255000, China

4. Shandong Binzhou Tsingda Science and Technology Co., Ltd., Binzhou 251800, China)

Abstract: In order to improve the efficiency of biogas fermentation and biogas yields, the influence of different phosphorus potassium powder as the functional catalysts of biogas fermentation on anaerobic fermentation of cow dung was explored. Eight treatments were contained as follows: no addition(CK), the addition of 2.5%(T1), 5.0%(T2), 7.5%(T3), 10.0%(T4) Yunnan microcrystallization phosphate powder, 5.0%(T5) Henan microcrystallization phosphate powder, 5.0%(T6) Yunnan common phosphate powder, and 5.0%(T7) Henan microcrystalline muscovite rock. Results indicated that: with the increase of microcrystalline phosphate powder concentration, the ultimate production of biogas was improved significantly. Adding 7.5% microcrystallization phosphate powder results in the fastest anaerobic fermentation starting, the most biogas yield, and CH₄ volume fraction was up to 62.5%, the removal rate of VS reached 61.99%, the chemical oxygen demand (COD) was 4871.4 mg/L, the volatile fatty acid (VFA) was 469.9 mg/L respectively. As microcrystalline phosphate powder concentration was increased as high as 10.0%, the ultimate accumulative biogas production was inhibited to 317.63 mL/g. Adding microcrystallization phosphate powder of 7.5% was

收稿日期: 2016-02-28 修回日期: 2016-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51374136)、“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD47B02)、江苏省科技支撑计划项目(BE2013312)、山东省自主创新成果转化重大专项(2013ZHZX1A0307)和无锡市创新基金项目(CBE01G1232)

作者简介: 张仙梅(1984—),女,博士生,主要从事粉体加工、沼气发酵催化剂及农业应用研究,E-mail: zhangxianmei@chinapowder.com

通信作者: 盖国胜(1958—),男,教授,博士生导师,主要从事粉体加工、改性及农业应用研究,E-mail: gaigs@139.com

considered as the appropriate amount to improve the anaerobic digestion of cow manure. The microcrystalline grinding technology enhanced the nutrient release from the phosphate rock. Thus, it was significant to exploit and utilize the phosphate rock. This study provided a theoretical basis for developing a high efficient biogas catalysts formula and sustainable agriculture.

Key words: cattle manure; anaerobic fermentation; functional catalysts; microcrystalline; phosphate powder; potassium powder

引言

随着我国现代农业的发展,畜禽养殖废弃物日渐成为环境污染的主要来源之一。2010 年我国畜禽粪便产生量达 2.235×10^9 t,其中清运量占总量的 0.9%,而无害化处理仅占 0.3%^[1]。随着国务院《农村畜禽养殖环境保护条例》的实施,厌氧消化已成为畜禽粪便无害化处理的综合利用技术途径。厌氧发酵微生物的生长需要一定的营养物质,而 C、N、P 是沼气发酵微生物生长最需要的 3 种营养元素。在工程中主要的营养物质添加措施是控制进入厌氧反应器原料的 C、N、P 的比例^[2]。粘土矿物和表面活性材料可以影响厌氧消化过程中微生物和酶的转化^[3]。LEI 等^[4]发现外源添加磷酸盐对稻草厌氧发酵中沼气产量和甲烷含量没有明显提高,但能将厌氧发酵高峰和结束时间均提前 7~13 d。原料的颗粒粒径大小决定着物料的可溶性以及酸化速度,颗粒粒径越小,发酵速度越快,效果就越好。厌氧发酵适宜的发酵原料颗粒粒度范围 2~40 mm^[5],有机垃圾发酵原料最佳粒度范围 10~20 mm^[6]。

畜禽粪便中的有机物质是微生物生存的重要场所,也是微生物可降解有机物质的重要来源。目前已知具有矿化和溶解难溶性磷酸盐的微生物种类很多,畜禽粪便发酵过程也广泛存在并产生这些微生物^[7]。解磷微生物溶解难溶性磷酸盐的能力,主要受菌株自身特性的影响,也与培养条件有关。培养基中碳源^[8]、氮源^[9]、无机盐^[10]及碳氮比(C/N)^[8]、碳磷比(C/P)等都影响到解磷菌溶解难溶性磷酸盐的能力^[11]。牛粪中存在的磷主要以有机态为主,有效磷含量相对较低,在发酵过程中加入微晶化磷矿粉(枸溶性磷),可调节牛粪碳磷比,不仅可以加强微生物的营养,改善菌种的环境和代谢功能,促进发酵,而且还可以减少氮的损失^[7],使有机物质得到更彻底分解,达到提高沼气发酵产气量、沼肥中可溶性无机磷及有机态磷含量与磷素有效性的目的。微晶化加工使矿物晶体发生晶格畸变,结晶度降低,粒径变小、比表面积增大^[12]以及生物利用度^[13]和有效磷释放量^[14]提高,目前尚未见到将微晶化后的天然磷、钾矿粉作为功能催化剂,在发酵过程中通过微

生物作用,使无机态磷转化为有机态磷及其代谢产物更好地溶解无机磷,促进沼气发酵的研究。国内外将中低品位磷矿经过双反浮选、酸化后制备复合肥^[15],造成土壤酸化板结,环境污染严重。为了改善沼气厌氧发酵环境,提高发酵效率,增加沼气产量,改善生态环境,本文研究微晶化磷钾矿粉作为功能催化剂对沼气生成过程产生的影响,为推动我国沼气工程的高效稳定运行、促进生态良性循环以及农业可持续性发展提供参考。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

(1)鲜牛粪取自昌平区有机苹果园的养牛场,室温下密封驯化 7 d,干物质(TS)质量分数为 24.1%,挥发性固体(VS)质量分数为 10.5%,pH 值为 8.0。

(2)沼液取自北京德润屋有机蔬菜基地沼气池。pH 值为 7.8,化学需氧量(COD)3 次重复平均值为 $(19\,297.9 \pm 453.1)$ mg/L。

(3)污泥取自昌平区污水处理厂经机械处理过的压滤污泥。污泥 TS 质量分数为 18.0%,VS 质量分数为 14.5%,pH 值为 6.4。沼液与污泥按照质量比 4:1 混合后作为接种物。

(4)普通磷矿粉(Phosphate powder):产自云南,过 200 目筛,主要化学成分质量分数为: P_2O_5 23.55%、CaO 32.95%、MgO 0.37%、 SiO_2 34.09%、 Fe_2O_3 0.94%、 Al_2O_3 2.02%、 K_2O 0.25%、 Na_2O 0.16%、F 2.67%、 CO_2 1.16%、MnO 0.26%,属于中、低品位磷矿。

(5)微晶化磷矿粉 1(Microcrystalline phosphate powder):云南普通磷矿粉经过清华大学自行研制的微晶化设备(WJH-02 型)制备而成。

(6)微晶化磷矿粉 2:河南普通磷矿粉(97% 通过 200 目筛,主要化学成分质量分数为: P_2O_5 25.14%、CaO 33.84%、 SiO_2 19.80%、MgO 1.87%、 Fe_2O_3 3.04%、 CO_2 2.67%、MnO 2.90%、CuO 0.02%、 ZnO 0.02%,属于中、低品位磷矿)。活化剂易溶于水,稳定性好,活化剂(0.1%)与河南普通磷矿粉(99.9%)混合均匀后,经过微晶化设备(WJH-

02 型)制备而成。

(7) 微晶化钾矿粉 (Microcrystalline muscovite powder), 原矿产地河南省洛阳市, 颜色呈浅黄色并夹杂部分白色, 硬度 2~3, 物相较于复杂, 云母类含钾矿物主要为白云母(35%)、黑云母(20%)和绢云母(10%), 脉石矿物主要为石英(25%)、纤铁矿(3%)和石榴子石(3%), 主要化学成分质量分数为: K_2O 9.07%、 Na_2O 1.15%、 SiO_2 39.46%、 Al_2O_3 27.58%、 Fe_2O_3 5.67%、 CaO 3.32%、 MgO 2.48% 和 P_2O_5 0.29%。过 200 目筛, 经过微晶化设备(WJH-02 型)制备而成。

1.2 试验装置

试验采用单级批式厌氧发酵工艺。如图 1 所示, 发酵反应器为工作容积 500 mL 的锥形瓶, 集气装置为 500 mL 的锥形瓶, 反应器与集气瓶分别用橡胶塞封口并通过玻璃管与橡胶管密封联通, 用小口塑料瓶作为集水装置。将反应器置于 HH-600 型恒温数显水箱内, 调节水箱工作温度至 35℃ 以维持水箱内实际环境温度为 $(35 \pm 1)^\circ C$ 。

1.3 试验设计

试验以发酵水箱为装置, 采用不完全试验设计, 8 个处理, 3 次重复, 共 24 个发酵瓶, 空白处理为

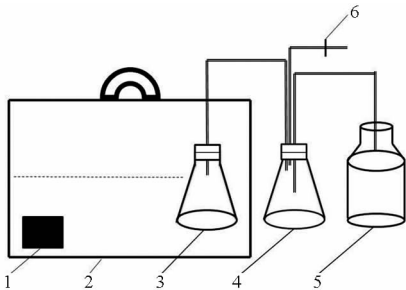


图 1 恒温厌氧发酵装置示意图

Fig. 1 Constant temperature anaerobic fermentation device

1. 循环泵 2. 恒温水箱 3. 发酵瓶 4. 排水集气瓶 5. 集水瓶 6. 取气开关

CK、其他编号为 T1~T7(表 1)。以牛粪为原料, 按照质量分数添加新鲜牛粪 50%, 接种物 12.5% (鲜质量比 4:1 的沼液和污泥, 装桶密封, 26~28℃, 驯化 8 d), 溶剂沼液 37.5%, 纤维素酶占牛粪质量的 0.5%。设计 4 种微晶化磷、钾矿粉, 质量分数 0~10% (占牛粪质量) 等 8 个处理; 控制畜禽粪便的含水率为 75%~85%, 加入一定比例饱和食盐水, 控制整个原始料液质量分数为 12%, 充分搅拌混合, 在 $(35 \pm 1)^\circ C$ 下进行发酵。采用排水集气法, 每日定时测量累积产气量, 2014 年 8 月 25 日开始发酵, 总发酵周期为 45 d。

表 1 试验设计

Tab. 1 Experimental design		%							
物料名称	参数	CK	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7
有机质	牛粪质量分数	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
接种物	污泥、沼液质量分数	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
溶剂	沼液质量分数	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
矿质养分促进剂	云南微晶磷矿粉质量分数	0	2.5	5.0	7.5	10.0			
	河南微晶磷矿粉质量分数						5.0		
	云南普通磷矿粉质量分数							5.0	
	河南微晶钾矿粉质量分数								5.0
微生物菌剂	纤维素酶质量分数	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

1.4 指标测定及方法

产气量是衡量反应系统与工艺优劣的重要参数。试验采用排水集气法收集气体测定产气量。精密 pH 计 (pH 复合电极型号 E-201-C) 测量 pH 值。烘干法测定 TS。灼烧法测定 VS^[16]。气相色谱法 (GC2010 型气相色谱仪, SHIMAZU 公司) 测定 CO₂、CH₄, 色谱柱: 填充柱 Porapak N, 进样口温度 150℃, 柱温 60℃, TCD 检测器温度 150℃, 载气: 氦气。快速密闭催化消解法 (含光度法) (B) 测定 COD^[17]。气相色谱法 (GC2010 型气相色谱仪, SHIMAZU 公司) 测定挥发性脂肪酸 VFA, 色谱柱型号: 毛细管柱 RTX-1, $\Phi 25 \mu m \times 30 m$, 载气: 氮气, 燃烧气: 氢气, 助燃气: 空气, 检测器 FID, 温度 250℃, 进样口温度 250℃。钼酸铵分光光度法测定

全磷 (TP)。浓硫酸-催化剂消煮-火焰光度法测定全钾 (TK)^[18]。

2 结果与分析

2.1 微晶化磷钾矿粉对产气速率变化趋势及累积产气量的影响

单位原料 (VS) 产气率是评价厌氧消化效率高低的指标^[19]。从图 2 看出, 试验持续到第 45 天, 各反应器的产气量都降低至最低点。各处理均可在较短时间内快速启动发酵, 在沼气发酵整个周期中都同时出现了产气高峰, 虽然波动很大, 但整体变化趋势差异不明显。各处理均在第 1 天开始产气, 产气速率先快后慢, 第 2 天出现了峰值, 随后波动逐渐减小。各处理均在第 6 天出现了第 1 个产气

小高峰, VS 产气速率从大到小顺序分别为 T3 (18.80 mL/g)、T2 (18.35 mL/g)、T1 (17.93 mL/g)、T4 (17.82 mL/g)、T7 (17.82 mL/g)、T5 (17.24 mL/g)、T6 (16.96 mL/g)、CK (15.72 mL/g)。这是因为在发酵初始阶段, 整个系统环境处于调整阶段, 加入的矿粉作为额外的磷、钾营养源供微生物消化, 使得产甲烷菌处于活性较高的状态, 产气速率也随之明显增加。随着厌氧发酵的进行, 产气最高峰 T3、T6 处理出现在第 11 天, VS 产气速率高达 20.13 mL/g、18.78 mL/g。其余各处理出现在第 12 天, 产气速率从大到小顺序分别为 T2 (20.00 mL/g)、T1 (19.60 mL/g)、T7 (19.18 mL/g)、CK (18.37 mL/g)、T5 (17.98 mL/g)、T4 (17.80 mL/g)。说明消化系统的水解酸化和甲烷化过程已经达到了平衡状态, 系统稳定, 产气稳步上升, 并且到达峰值。

第 2 个产气高峰过后产气速率快速下降, 第 17 天达到低谷, 各处理 VS 产气速率均低于 10 mL/g, 之后开始缓慢下降, 直到发酵基本结束。

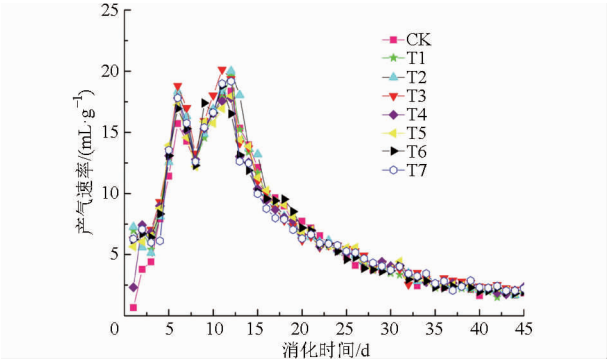


图 2 不同处理对产气速率的影响

Fig. 2 Influences of different treatments on biogas production rate

从图 3 和表 2 看出, 不同处理累积产气量整体变化情况大致相同, 均由开始的累积产气量增长速率很高到后期第 30 天趋于稳定, 最终于第 45 天基本停止发酵。不同处理差异显著, CK 处理在 3 个发酵时期累积产气量均与其他处理具有显著性差异,

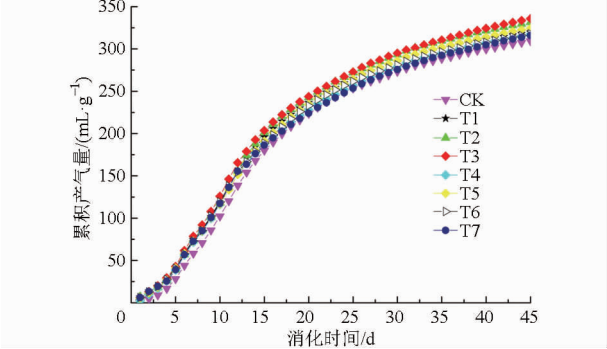


图 3 不同处理对累积产气量的影响

Fig. 3 Influences of different treatments on ultimate production of biogas

T3 处理在 12 d、45 d 累积产气量与其他处理差异显著, 产气高峰第 12 天, T1、T2、T6、T7 处理差异不显著, T4、T5 处理差异不显著。

表 2 不同处理对厌氧发酵 VS 累积产气量的影响

Tab. 2 Influences of different treatments on ultimate production of biogas during anaerobic fermentation

处理组编号	发酵时间/d		
	6	12	45
CK	43.92 ^b	138.57 ^c	309.40 ^b
T1	59.01 ^a	155.78 ^{ab}	320.11 ^{ab}
T2	57.02 ^a	156.18 ^{ab}	331.59 ^{ab}
T3	61.67 ^a	165.46 ^a	335.75 ^a
T4	56.46 ^a	151.62 ^b	317.63 ^{ab}
T5	58.24 ^a	151.60 ^b	324.63 ^{ab}
T6	57.73 ^a	154.64 ^{ab}	318.00 ^{ab}
T7	56.84 ^a	155.44 ^{ab}	315.86 ^{ab}

注: 每列不同字母表示每组处理在 0.05 水平上差异显著, 下同。

其中 45 d 的最终 VS 累积产气量从大到小依次为 T3 (335.75 mL/g)、T2 (331.59 mL/g)、T5 (324.63 mL/g)、T1 (320.11 mL/g)、T6 (318.00 mL/g)、T4 (317.63 mL/g)、T7 (315.86 mL/g)、CK (309.40 mL/g)。最终累积产气量添加磷矿粉的各处理 (T1 ~ T6) 分别比空白 CK 处理提高了 3.46%、7.17%、8.52%、2.66%、4.92%、2.78%, 其中 T3 处理最高, T4 处理最低, 说明从整个发酵过程来看, 添加 7.5% 云南微晶化磷矿粉的产气效果最优, 10.0% 的产气效果低于 7.5%。这可能是添加过多的催化剂, 不仅富集了更多的甲烷菌, 同时也积累了水解细菌和产酸细菌, 从而积累了大量代谢产物挥发酸, 抑制了甲烷菌的活性。T2 处理 VS 累积产气量高于 T6 处理 13.59 mL/g, 说明添加云南微晶化磷矿粉发酵效果优于普通未研磨的磷矿粉。T2 处理比 T5 处理提高了 2.10%, 说明在发酵料液中添加等量的微晶化磷矿粉, 不同地区不同种类的磷矿粉发酵效果差距不大, 云南微晶化磷矿粉略优于河南。添加钾矿粉的 T7 处理比 CK 提高了 2.09%, 说明添加微晶化钾矿粉对发酵具有一定的促进作用。添加微晶化功能催化剂, 由于其特定的晶体结构, 促进了磷、钾元素的释放, 在厌氧消化过程中影响了底物的碳磷比, 推进了磷素形态的转化, 产生了良好的发酵环境, 提高了微生物的数量, 但是添加量要适宜, 过高会抑制发酵。这与戚桂娜^[20]的研究结论“在不同的氮、磷、钾含量下微生物的生长繁殖受到很大的影响, 过高或过低的浓度对微生物厌氧发酵都是不利的”是一致的。

2.2 微晶化磷钾矿粉对沼气成分的影响

CH₄体积分数是反映厌氧发酵工艺参数的重要因素。由表 3 可以看出,CH₄体积分数整体趋势从第 11 天(最大值 T3 处理为 59.2%)开始下降至第 22 天(最大值 T3 处理为 52.9%),随后上升到第 34 天(最大值 T3 处理为 62.5%),然后 CK 和 T1 处理缓慢回升,而其他处理均开始下降到发酵结束(最小值 T3 处理为 19.0%)。其中,在第 34 天各处理 CH₄体积分数均在 50.5% 以上,这说明,消化系统的水解酸化和甲烷化过程已经达到了平衡状态、系统稳定,使得产气稳步上升,并且到达峰值^[21]。T3 处理 CH₄体积分数比空白 CK 处理第 11 天、第 22 天、第 34 天分别提高了 14.3%、7.5%、23.7%,而第 39 天发酵结束时比 CK 处理降低了 66.9%。

表 3 不同处理对厌氧发酵 CH₄体积分数的影响

Tab.3 Influences of different treatments on CH₄ during anaerobic fermentation %

处理组 编号	发酵时间/d			
	11	22	34	39
CK	51.8±1.0	49.2±4.7	50.5±3.3	57.4±0.7
T1	54.1±6.8	44.8±5.6	54.0±1.2	62.6±4.0
T2	53.9±5.1	48.7±3.5	58.5±0.7	32.2±0.3
T3	59.2±0.5	52.9±2.5	62.5±0.4	19.0±0.4
T4	52.2±4.3	47.6±5.8	61.5±2.1	34.9±0.1
T5	48.2±6.9	44.9±9.6	60.3±0.9	34.0±0.2
T6	52.1±4.4	37.5±6.2	54.9±0.1	22.1±0.4
T7	46.6±7.7	46.0±4.9	54.0±2.3	28.0±0.3

注:表中数据形式为平均值±标准差,下同。

由表 4 可以看出 CO₂体积分数与 CH₄体积分数紧密相关,不同发酵时期 CO₂体积分数差异显著,整个发酵周期中发酵各处理 CO₂体积分数前 34 天均在 19% 以上,第 39 天发酵结束时达到了最低值,第 22 天 CO₂体积分数 CK 处理达到最高值为 38.5%,T6 处理达到最低值为 19.0%。微晶化磷矿粉的不同添加水平对 CO₂体积分数的影响有明显差异,T2、

表 4 不同处理对厌氧发酵 CO₂体积分数的影响

Tab.4 Influences of different treatments on CO₂ during anaerobic fermentation %

处理组 编号	发酵时间/d			
	11	22	34	39
CK	31.9±0.9	38.5±1.5	34.5±1.6	22.0±0.3
T1	28.2±7.1	32.5±9.8	35.9±0.7	20.9±0.4
T2	27.5±6.9	21.4±2.7	20.9±1.1	6.0±0.1
T3	25.9±0.7	23.0±3.0	22.4±1.4	2.2±0.1
T4	23.6±0.8	21.5±2.1	23.6±0.6	9.1±0.2
T5	21.2±7.6	21.4±4.9	24.6±0.9	9.7±0.3
T6	23.4±1.3	19.0±3.1	20.2±3.0	3.1±0.1
T7	22.5±2.9	23.0±0.1	23.9±0.5	9.2±0.6

T3、T4、T5、T6、T7 处理 CO₂体积分数均呈现下降-回升-下降的趋势,与 CH₄体积分数变化趋势相同,整体低于 CK 和 T1 处理。发酵高峰期第 22 天 CO₂体积分较 CK 处理分别降低了 15.6%、44.4%、40.4%、44.1%、44.5%、50.8%、40.3%。

说明 CK 处理发酵启动最慢、效率最低、周期最长;T3 处理发酵启动最快、效率最高、周期最短。

2.3 微晶化磷钾矿粉对发酵前后 pH 值的影响

固体有机物厌氧降解过程是经过大分子有机物、小分子有机物、短链脂肪酸最终转化成 CH₄和 CO₂的过程。尽管消化过程非常复杂,但外在主要表现为消化系统酸碱性的规律性变化。因此,pH 值可以用来描述消化过程的进行情况^[22]。发酵料液的 pH 值取决于挥发性脂肪酸以及碱度的相对含量,并且随着发酵的进行自发地调节至某一恒定范围^[23]。pH 值需要维持在一个合适的范围,否则沼气生产将产生负面影响^[24],影响厌氧发酵体系 pH 值主要是有机酸、氨氮、CO₂和 HCO₃⁻,若 pH 值过低,厌氧消化过程以酸化过程为主,此时产生的挥发性脂肪酸可能逐步累积,从而对甲烷化过程造成一定的抑制作用,并且产甲烷菌在厌氧发酵过程中产生的 CO₂、氨氮和重碳酸盐等中间产物亦可以抵制 pH 值的降低,有利于 pH 值的稳定^[25-26]。

图 4 为沼气发酵过程前后 pH 值的变化(图中不同字母表示每组处理在 0.05 水平上差异显著)。图 4 数据显示,发酵前 CK、T6、T7 处理差异显著,而 T1、T2、T3、T4、T5 差异不显著。发酵后 T3 与 T2、T4、T5 处理差异显著,而 T2、T4、T5 差异不显著,CK、T1、T6、T7 差异不显著。微生物高效产甲烷 T3 处理的 pH 值为 8.9。伴随着产气量的增加,体系的 pH 值增大,使得发酵后的各处理 pH 值均高于发酵前,说明发酵后系统处于碱性环境,不产甲烷细菌和产甲烷细菌共同维持环境中适宜的 pH 值。在沼气发酵初期,不产甲烷细菌首先降解原料中的糖类、淀粉等产生大量的有机酸、CO₂,CO₂又能部分溶于水形成碳酸,使发酵液料中 pH 值明显下降。但是不产甲烷细菌类群中还有一类细菌叫氨化细菌,能迅速分解蛋白质产生氨,氨可中和部分酸。CO₂和有机酸消耗后,pH 值升高。使有机物中的硫转化为 H₂S 挥发。磷矿粉中含有金属离子,呈碱性。但磷酸根具有缓冲性,磷矿粉是强碱中和酸形成盐。磷矿粉含有硅、钙、镁、锌等元素,在有机酸作用下部分溶解,添加磷矿粉有利于厌氧发酵的长期稳定运行。就是说在正常的情况下,沼气发酵过程中的 pH 值变化是一个自然平衡过程,pH 值具有自行调节的能力^[27]。

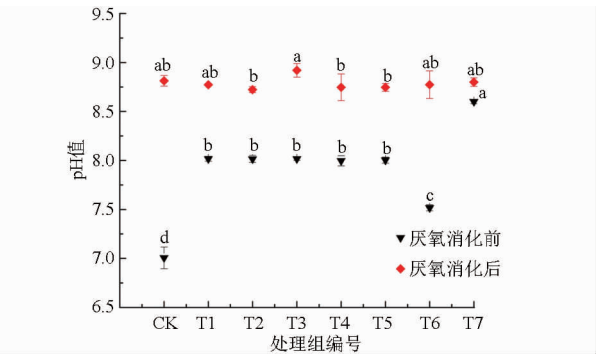


图 4 不同处理对厌氧发酵 pH 值的影响
Fig. 4 Influences of different treatments to pH value during anaerobic fermentation

2.4 微晶化磷钾矿粉对沼液 COD 的影响

如图 5 所示,发酵后各处理的 COD 差异显著,CK 处理 COD 值为 11 990.2 mg/L,均高于其他处理,T3、T4、T7 差异显著,从小到大依次为 T3、T4、T7,其中添加 7.5% 云南微晶化磷矿粉的 T3 处理 COD 值最低,为 4 871.4 mg/L。CK、T5、T6 差异不显著,T1、T2 差异不显著。说明不同产地来源微晶化磷矿粉对发酵产沼气 COD 值影响不显著,云南微晶化磷矿粉添加量在 5.0% 以内对 COD 值影响也不显著。将图 2 与图 5 对比可得,累积产气量与 COD 值具有明显的关联。磷矿粉提供了厌氧微生物高效代谢必要的大量和微量营养元素,在一定程度上提高了微生物的活性,进而增加了有机物的甲烷转化率,添加微晶化磷钾矿粉对沼气发酵的 COD 值具有显著的影响。

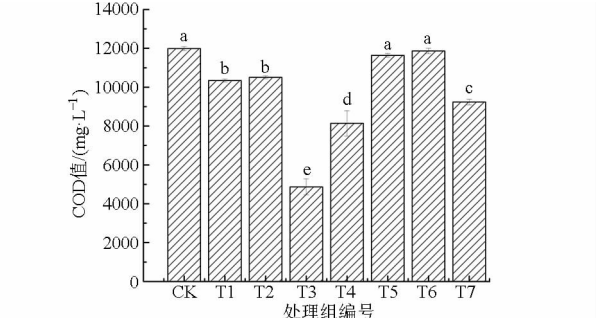


图 5 不同处理对厌氧发酵沼液总 COD 值的影响
Fig. 5 Influences of different treatments on biogas slurry total COD during anaerobic fermentation

2.5 微晶化磷钾矿粉对 VFA 的影响

挥发性脂肪酸 (VFA) 是厌氧消化过程中有机物降解时产生的重要中间产物,也是产甲烷菌的主要营养物质,通常所说的甲烷就是由甲烷菌利用 VFA 形成的,但不是所有的甲烷都是来源于此,还有小部分甲烷是由 CO₂ 和 H₂ 生成的^[28]。甲烷的形成与 VFA 密不可分,而且 VFA 的积累还是反映厌氧环境是否恶化或甲烷菌的活性是否受到抑制的重要指标^[24]。通过对不同处理发酵结束后的沼液进

行 VFA 量的测定,从图 6 不同处理 VFA 含量可以看出,T1、T3、T4、T5 处理差异显著,而 CK、T2、T6、T7 处理差异不显著。说明在添加量为 5.0% 时,不同种类和产地的矿粉对沼气发酵 VFA 的影响不大。T3 处理 VFA 质量浓度最低为 469.9 mg/L,T4 处理次之,为 714.3 mg/L,T1 处理最高,为 1 128.5 mg/L。这是由于沼气发酵初期水解发酵菌的生长基本不受抑制因素影响,脂肪、碳水化合物和蛋白质在发酵细菌作用下迅速增长,随后有机物被迅速降解,产生大量可溶性有机物,有利于产酸菌利用底物产生小分子酸,而利用脂肪酸的发酵菌生长缓慢,产酸菌可将溶性有机物转化为 VFA,所以导致 pH 值降低,随后产甲烷菌将 VFA 转化为甲烷,VFA 被消耗掉,又使 VFA 含量降低,直至发酵结束^[29]。

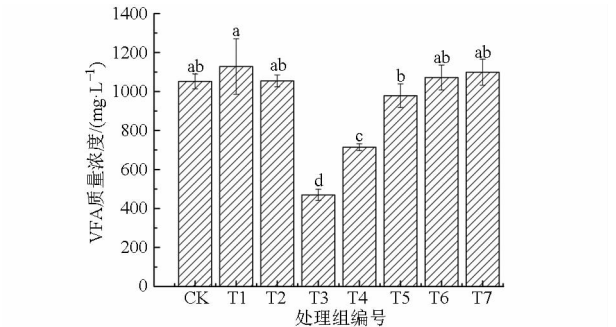


图 6 不同处理对厌氧发酵 VFA 含量的影响
Fig. 6 Influences of different treatments on VFA during anaerobic fermentation

2.6 微晶化磷钾矿粉对 VS 及沼液 TP、TK 的影响

沼液是发酵后残留的液体,沼液是丰富的速效肥料,含有大量的常量元素、微量元素及腐殖质酸,其养分可利用率高,能迅速被植物吸收利用^[30]。畜禽粪便经厌氧发酵后,除了碳素大量转化为 CH₄ 和 CO₂ 气体而减少外,氮、磷等元素更多地保留在沼液和沼渣中^[31-32]。

VS 去除率是指经过厌氧消化后 VS 减少的比例,如果去除率低,说明沼气发酵过程中底物的利用率低、沼渣残留量大^[29]。从表 5 看出,8 种发酵原料沼液中 VS 去除率从大到小的顺序为 T3、T2、T5、T1、T6、T4、T7、CK,分别比空白提高了 75.59%、67.47%、55.71%、43.93%、43.17%、37.49%、35.10%。随着催化剂添加量的增加,VS 去除率逐渐增加,但增加的幅度不同。催化剂添加量从 2.5% 增加到 7.5%,VS 去除率增幅 31.66%;当添加量继续增加至 10% 时,VS 去除率增幅却为 -6.43%。说明 VS 去除率越高,沼气产气量越大,原料降解越多。

8 种发酵原料沼液中全磷质量分数从大到小的顺序为 T3、T2、T5、T1、T6、T7、T4、CK,分别比空白提

高了 61.53%、53.66%、38.50%、36.75%、33.83%、30.33%、7.58%。8 种发酵原料沼液全钾质量分数从大到小的顺序为 T7、CK、T6、T5、T1、T4、T2、T3，T7 处理比空白提高了 2.02%，其它处理依次比 CK 降低了 4.55%、11.11%、16.67%、19.70%、22.73%、42.94%。

其中添加云南微晶化磷矿粉 7.5% 的 T3 处理的沼液全磷质量分数明显高于其它处理，这可能与微晶化加工提高了磷矿粉的磷素释放有关。沼液中全钾质量分数以添加微晶化钾矿粉的处理最高，为 0.74%，添加云南微晶化磷矿粉 7.5% 的处理最低，为 0.41%。

表 5 不同处理对厌氧发酵 VS 及沼液全磷、全钾质量分数的影响

Tab.5 Influences of different treatments on VS and biogas slurry TP, TK during anaerobic fermentation %					
处理组 编号	初始发酵料液挥发性 固体质量分数	挥发性固体 质量分数	挥发性固体 去除率	全磷质量分数	全钾质量分数
CK	78.96	51.08 ± 2.93	35.30 ± 3.71	0.45 ± 0.07	0.72 ± 0.02
T1	78.96	38.84 ± 1.57	50.81 ± 1.99	0.61 ± 0.04	0.60 ± 0.09
T2	78.96	32.28 ± 1.76	59.12 ± 2.23	0.69 ± 0.05	0.56 ± 0.05
T3	78.96	30.01 ± 3.93	61.99 ± 4.98	0.72 ± 0.06	0.41 ± 0.03
T4	78.96	40.63 ± 1.42	48.54 ± 1.80	0.48 ± 0.09	0.58 ± 0.02
T5	78.96	35.55 ± 2.28	54.97 ± 2.89	0.62 ± 0.05	0.64 ± 0.01
T6	78.96	39.05 ± 1.72	50.55 ± 2.18	0.60 ± 0.02	0.69 ± 0.01
T7	78.96	41.30 ± 2.05	47.70 ± 2.59	0.58 ± 0.03	0.74 ± 0.04

3 结论

- (1)以磷矿粉和钾矿粉作为沼气功能催化剂均能提高单位原料的产气量和产气速率。与普通细度的磷矿粉相比,微晶化磷矿粉产气效率更高,其中云南微晶化磷矿粉添加 7.5% 为最优添加量。
- (2)以磷矿粉和钾矿粉作沼气催化剂能提高沼气成分中 CH₄所占体积分数,且与普通细度的磷矿粉相比,微晶化磷矿粉显著提高 CH₄体积分数。
- (3)添加功能催化剂微晶化磷矿粉、钾矿粉发酵后的沼液中 COD 更低;添加微晶化磷矿粉的沼液中 VFA 较其它处理转化更彻底。

(4)利用机械力化学及高剪切的机械冲击作用,将天然磷、钾矿物制备成微晶化矿粉作为沼气发酵功能催化剂,由于微晶化加工提高了磷、钾矿粉的营养元素释放,可以在一定程度上补充营养,促进甲烷菌的繁殖,提高系统生物量,有利于提高反应器的缓冲能力,使无机磷更好地转化为各种形态的有机磷,可以促进沼气发酵系统微生物的代谢,改善厌氧发酵各阶段的作用效率,从而更有效地利用底物,最终使甲烷潜力最大化,在厌氧消化过程中有良好的应用前景,但进一步增加用量会对发酵系统原料降解率有所抑制。

参 考 文 献

1 杨飞, 杨世琦, 诸云强, 等. 中国近 30 年畜禽养殖量及其耕地氮污染负荷分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(5): 1 – 11. YANG Fei, YANG Shiqi, ZHU Yunqiang, et al. Analysis on livestock and poultry production and nitrogen pollution load of cultivated land during last 30 years in China[J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(5): 1 – 11. (in Chinese)

2 张仙梅, 云斯宁, 杜玉凤, 等. 沼气厌氧发酵生物催化剂研究进展与展望[J]. 农业机械学报, 2015, 46(5): 141 – 154. ZHANG Xianmei, YUN Sining, DU Yufeng, et al. Recent progress and outlook of biocatalysts for anaerobic fermentation in biogas production process[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(5): 141 – 154. (in Chinese)

3 MILÁN Z, VILLA P, SÁNCHEZ E, et al. Effect of natural and modified zeolite addition on anaerobic digestion of piggy waste [J]. Water Science & Technology, 2003, 48(6): 263 – 269.

4 LEI Z, CHEN J, ZHANG Z, et al. Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: effect of phosphate supplementation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(12): 4343 – 4348.

5 李晶宇. 混合原料对厌氧发酵产气效果影响研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2013. LI Jingyu. Research on the influence of mixed material on biogas production by anaerobic fermentation[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2013. (in Chinese)

6 张波. 城市生活垃圾厌氧消化处理技术研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2004. ZHANG Bo. Studies on the technology of anaerobic digestion of municipal domestic solid waste treatment[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2004. (in Chinese)

7 单德鑫. 牛粪发酵过程中碳、氮、磷转化研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2006. SHAN Dexin. Sudy on transformation of carbon, nitrogen and phosphorus during dairy manure fermentation[D]. Harbin: Northeast Agricultural University, 2006. (in Chinese)

8 NARSIAN V, PATEL H. Aspergillus aculeatus as a rock phosphate solubilizer[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, 32(4):

559 – 565.

- 9 WENZEL C, ASHFORD A, SUMMERELL B. Phosphate-solubilizing bacteria associated with proteoid roots of seedlings of waratah [*Telopea speciosissima* (Sm.) R. Br.] [J]. *New Phytologist*, 1994, 128(3): 487 – 496.
- 10 BEEVER R E, BURNS D. Phosphorus uptake, storage and utilization by fungi [M]. New Zealand: Academic Press, 1980:206.
- 11 赵小蓉, 林启美, 李保国. C、N 源及 C/N 比对微生物溶磷的影响 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2002, 8(2): 197 – 204.
ZHAO Xiaorong, LIN Qimei, LI Baoguo. Effect of C, N sources and C/N ratio on the solubilization of rock phosphate by some microorganisms [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2002, 8(2): 197 – 204. (in Chinese)
- 12 朱再胜, 骆振福, 杨玉芬, 等. 微晶化加工含钾页岩的试验研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2012, 41(2): 293 – 298.
ZHU Zaisheng, LUO Zhenfu, YANG Yufen, et al. Experimental research on microcrystallizing processing of potassic shale [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2012, 41(2): 293 – 298. (in Chinese)
- 13 LV L F, GAI G S, LIU C S, et al. Mechanical grinding improved quality of potassium-feldspar rocks [C] // *Proceedings of the Advanced Materials Research*, 2013, 826: 79 – 84.
- 14 LV L F, GAI G S, LIU C S, et al. Effects of microcrystalline grinding on physical characteristics and element release in k-feldspar rocks [C]. *Proceedings of the Advanced Materials Research*, 2013, 826: 175 – 182.
- 15 曹亦俊, 李国胜, 刘炯天, 等. 胶磷矿柱式双反浮选工艺研究 [J]. *中国矿业大学学报*, 2009, 38(6): 824 – 828.
CAO Yijun, LI Guosheng, LIU Jiongtian, et al. Study of double reverse flotation process of collophanite with a cyclonic-static microbubble flotation column [J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2009, 38(6): 824 – 828. (in Chinese)
- 16 ABDOLLAHZADEH J, JAVADI A, GOLTAPEH E M, et al. Phylogeny and morphology of four new species of *Lasiodiplodia* from Iran [J]. *Persoonia: Molecular Phylogeny and Evolution of Fungi*, 2010, 25: 1 – 10.
- 17 APHA AWWA WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 20th ed. Washington: Persulfate Method APHA, AWWA & WEF, 1998.
- 18 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000:638.
- 19 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004:352.
- 20 戚桂娜. 沼气发酵复合菌系及其在牛粪厌氧发酵中的应用 [D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学, 2010.
QI Guina. A microbial community capable of biogas production and its application in anaerobic fermentation of cattle manure [D]. Daqing: Heilongjiang Bayi Agricultural University, 2010. (in Chinese)
- 21 吴燕, 张文阳, 庞艳, 等. 半连续餐厨垃圾与猪粪混合厌氧消化动力学研究 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(20): 12278 – 12280, 12338.
WU Yan, ZHANG Wenyang, PANG Yan, et al. Kinetic study of semi-continuous anaerobic co-digestion with kitchen waste and pig waste [J]. *Journal of Anhui Agricultural Science*, 2011, 39(20): 12278 – 12280, 12338. (in Chinese)
- 22 王远远. 蔬菜废弃物沼气发酵工艺条件及沼气发酵残余物综合利用技术的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2008.
WANG Yuanyuan. Research on process parameters of anaerobic fermentation of vegetable waste for biogas production and comprehensive utilization of anaerobic fermentation residues [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2008. (in Chinese)
- 23 朱江, 云斯宁, 杜婷婷, 等. 柠檬酸对牛粪厌氧发酵产沼气的影响研究 [J]. *可再生能源*, 2015, 33(12): 1861 – 1865.
ZHU Jiang, YUN Sining, DU Tingting, et al. The influences of adding citric acid monohydrate on anaerobic fermentation of cattle manure for biogas production [J]. *Journal of Rural Energy*, 2015, 33(12): 1861 – 1865. (in Chinese)
- 24 LIU L, ZHANG T, WAN H, et al. Anaerobic co-digestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 97: 132 – 139.
- 25 张存胜. 厌氧发酵技术处理餐厨垃圾产沼气的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
ZHANG Cunsheng. Biogas production from anaerobic digestion of food waste [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013. (in Chinese)
- 26 王星, 王德汉, 马磊. 膨润土的添加用量对餐厨垃圾厌氧消化过程的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(1): 330 – 334.
WANG Xing, WANG Dehan, MA Lei. Influence of bentonite dosages on anaerobic digestion of food waste [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(1): 330 – 334. (in Chinese)
- 27 张全国. 沼气技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 364.
- 28 常华. 餐厨垃圾厌氧消化特性研究 [D]. 西安: 西安工程大学, 2012.
CHANG Hua. Study on characteristics and anaerobic digestion performance of kitchen waste [D]. Xi'an: Xi'an Polytechnic University, 2012. (in Chinese)
- 29 耿钊. 低温条件下沼气高效厌氧发酵条件的研究 [D]. 石河子: 石河子大学, 2013.
GEN Zhao. Conditions of efficient biogas production anaerobic fermentation in low temperature [D]. Shihezi: Shihezi University, 2013. (in Chinese)
- 30 BENDING G D, TURNER M K, JONES J E. Interactions between crop residue and soil organic matter quality and the functional diversity of soil microbial communities [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2002, 34(8): 1073 – 1082.
- 31 MARCATO C E, PINELLI E, CECCHI M, et al. Bioavailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, 72(5): 1538 – 1544.
- 32 靳红梅, 常志州, 叶小梅, 等. 江苏省大型沼气工程沼液理化特性分析 [J]. *农业工程学报*, 2011, 27(1): 291 – 296.
JIN Hongmei, CHANG Zhizhou, YE Xiaomei, et al. Physical and chemical characteristics of anaerobically digested slurry from large-scale biogas project in Jiangsu Province [J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(1): 291 – 296. (in Chinese)
- 33 杜婷婷, 云斯宁, 朱江, 等. 生物质废弃物厌氧发酵的研究进展 [J]. *中国沼气*, 2016, 34(2): 46 – 52.
DU Tingting, YUN Sining, ZHU Jiang, et al. Research progress of anaerobic fermentation using different biomass waste as substrates [J]. *China Biogas*, 2016, 34(2): 46 – 52. (in Chinese)