

文章编号:1673-1689(2008)05-0108-05

蓝藻猪粪共发酵产沼气及动力学研究

王寿权¹, 严群^{1,2}, 阮文权^{*1,2}

(1. 江南大学 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 环境与土木工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 对蓝藻与猪粪分批混合发酵进行了研究。结果表明, 猪粪与蓝藻总固体(TS)质量比例在 3:7 时产气效果最好, 发酵最佳初始 pH 为 8.0。在整个反应中, 产沼气潜力分别为 175 mL/g、546 mL/g、560 mL/g, 发酵出料中总氮含量为 2.2 g/L, 总磷含量为 0.14 g/L, 未检出藻毒素, 可以作为肥料使用。对发酵的生化产沼气潜力(BMP)的研究结果表明, 最终甲烷产量 B_0 为 302.5 mL/g, 反应速率常数 k 为 0.144 d^{-1} , 整个产甲烷的过程与 Cheynoweth 方程的相关系数 R^2 为 0.976 7, 能够用 Cheynoweth 方程较好反映蓝藻与猪粪混合产甲烷的规律。

关键词: 蓝藻; 猪粪; 厌氧发酵; 沼气; 生化产沼气潜力

中图分类号: Q 89; X 7

文献标识码: A

Study on the Production and Dynamics of Methane Production by Co-fermentation of Blue-Green Algae and Pig Manure

WANG Shou-quan¹, YAN Qun^{1,2}, RUAN Wen-quan^{*1,2}

(1. Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;
2. School of Environmental and Civil Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: A laboratory-scale study was performed on the batch anaerobic digestion of blue-green algae and pig manure using multi-reactor system to compare the methane production from these substrates. The results showed that the optimum proportional of pig manure and blue-green algae was 3:7 and pH was 8.0. The highest biogas production was achieved at 175 mL/g, 546 mL/g and 560 mL/g. (此处中文的意思就比较难以理解。可能需要再检查一下。) After anaerobic digestion, the content of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) was 2.2 g/L and 0.14 g/L, respectively. No microcystin was detected in the digested product, this indicated that the product could be used as fertilizer. The results obtained in the biochemical methane potential (BMP) tests showed that the final methane yield (B_0) was 302.5 mL/g and the reaction rate constant (k) was 0.144 d^{-1} . The methane production process was highly correlated to the Cheynoweth equation ($R^2 = 0.976 7$), which indicated that the BMP of pig manure and blue-green algae could be described using the equation ($B = B_0(1 - e^{-kt})$)

收稿日期: 2008-07-10.

基金项目: 江苏省高技术研究项目(DG2006044); 江苏省自然科学基金项目(BK2006023); 江苏省太湖治理科技专项(BS2007099).

作者简介: 王寿权(1985-), 男, 江苏扬州人, 环境工程硕士研究生.

*** 通讯作者:** 阮文权(1966-), 男, 上海人, 工学博士, 教授, 博士生导师. 主要从事环境生物技术研究.

Email: wqruan@jiangnan.edu.cn.

Key words: blue-green algae; pig manure; anaerobic fermentation; biogas; BMP

2007年5月,太湖出现了规模较大的一次蓝藻爆发事件。太湖蓝藻爆发后,直接打捞蓝藻作为应急措施,每天都有1 000多吨蓝藻水从太湖水体中打捞上来,累计约18万吨。蓝藻的打捞及打捞后的处理是现阶段太湖治理过程中一大亟待解决的问题。

在能源匮乏、环境污染的今天,将废弃的生物质能转化为人们可利用的化学能源^[1-2],越来越成为人们关注的焦点。这样既可以解决环境污染问题,又能够缓解能源危机。生物质厌氧发酵主要产物之一沼气是一种可再生清洁能源。将废弃的生物质厌氧消解,用来作为产生沼气的原料,在能源紧缺的今天具有非常重要的意义。

藻类中纤维素含量较低,容易消解^[3],而猪粪既是发酵的原料同时又能厌氧发酵提供菌种,而且猪粪厌氧发酵技术已经成熟,因此对打捞的蓝藻与猪粪混合厌氧消解来产生沼气,正成为目前大规模处理蓝藻的一个有效而又可行的方法,对蓝藻进行厌氧发酵产沼气的研究也具有非常重要的意义。

在生物厌氧消化技术中,为了评价各种原料的甲烷产生潜力,由Owen等人^[4]首先提出了BMP分析方法(Biochemical Methane Potential Assay),后经多位研究者应用并做适当修正,用于确定各种厌氧消化原料最终的甲烷产量。利用BMP分析方法,对蓝藻厌氧消化进行研究,确定蓝藻消化的最终甲烷产量,对评估蓝藻资源化潜力具有指导意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

太湖蓝藻:取自无锡十八湾胡埭镇蓝藻堆放点,堆放时间约8个月。

猪粪:取自无锡市南洋农畜业有限公司的养猪场。

蓝藻与猪粪的性质见表1。

表1 蓝藻与猪粪性质

Tab.1 Characteristics of blue-green algae and pig manure

实验材料	TS质量分数/%	VS质量分数/%
蓝藻	4.5~6	3.6~4.8
猪粪	15~25	12~20

1.2 分析方法

甲烷含量:采用气相色谱仪(GC910型,上海产)、TCD检测器进行测定;

TS、VS:称重法^[5];

COD:重铬酸钾氧化法^[6];

TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[5];

TP:过硫酸钾氧化-钼钒抗分光光度法^[5]

藻毒素:高压液相色谱法^[7];

pH:采用Mettler-Toledo Delta320型pH计测定;

沼气收集:排水法。

1.3 实验方法及装置

实验中采用的实验装置如图1所示。

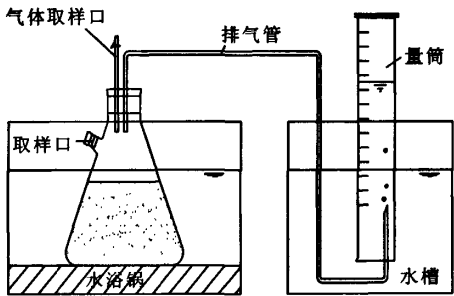


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

将猪粪与蓝藻按干物质(共20 g TS)配成一系列的质量比例(1:9~10:0)后加水定容到600 mL,置于(35±2)℃的水浴锅中,厌氧消解15 d,研究蓝藻与猪粪物料质量比对发酵产沼气的影响。

在最优粪藻质量比例下,调节进料的pH,分别为5.5,6.0,6.5,7.0,7.5,8.0,8.5,通过不同初始pH条件下的产沼气情况来研究初始pH对蓝藻猪粪混合发酵产沼气的影响。

2 结果与讨论

2.1 蓝藻与猪粪厌氧发酵工艺条件

2.1.1 不同质量比例猪粪与蓝藻发酵产沼气情况比较 对猪粪与蓝藻的质量比例进行了研究,以干物质质量(每个体系中总干物质为20 g)为标准,按一系列质量比例混合(猪粪与蓝藻质量比例为1:9~10:0),经过15 d发酵,其结果见图2。由图可知,在猪粪与蓝藻干物质质量比例为3:7时,产沼气

量和甲烷产量都最高,沼气的产量达1 500 mL,甲烷产量达750 mL。在这个质量比例下,沼气中平均甲烷质量分数为50%,高于其他比例下的甲烷含量。由于蓝藻中纤维素含量较低,易于消化^[3],比较适合作为原料,所以粪藻质量比从10:0提高到3:7时,随着蓝藻比例的提高,产沼气和甲烷量都增加。然而粪藻质量比进一步提高,作为接种物的猪粪在反应体系中比例越来越少,接种物的减少降低了蓝藻的反应强度,同时蓝藻中碳氮质量比较低,而猪粪碳氮质量比较高,接种猪粪能够调节反应体系中的碳氮质量比,因此,猪粪的减少也使反应体系中的碳氮质量比失衡,沼气和甲烷产量都有所下降。从整个实验来看,沼气和甲烷量随着粪藻质量比而呈现正态分布状况,在粪藻质量比为3:7时沼气和甲烷含量都达到最大值,分别达到1 500 mL和750 mL。

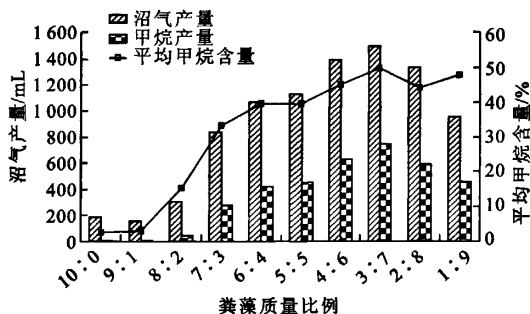


图2 不同比例猪粪与蓝藻产沼气和产甲烷量比较

Fig. 2 Comparison of proportions of blue-green algae and pig manure on methane production

2.1.2 初始 pH 对猪粪蓝藻混合发酵产沼气的影响 在反应器中控制不同的 pH 可定向选择特定的产酸微生物种群,从而控制产酸类型与数量^[8-9],影响后面的产甲烷过程。另一方面,产甲烷微生物对 pH 的要求一般比较高^[10],pH 被认为是影响产甲烷菌的最重要因素之一^[11],控制合理的 pH 才能使产甲烷菌的活性提高,产气量增多。

为了确定猪粪与蓝藻发酵的最佳初始 pH,以便用于大规模的蓝藻处理,对最佳粪藻质量比例(3:7)下的发酵初始 pH 进行优化,初始 pH 设为 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5。结果如图 3 所示。由图可知在 pH 8.0 时,产气量及甲烷产量最高,为 760 mL。初始 pH 从 5.5 提高到 8.0 时沼气和甲烷量都有所提高,在偏酸的情况下,产甲烷菌活性由于受到一定的抑制而产气量不高,随着 pH 的提高,甲烷菌的活性得到提高,产气量相应提高。但 pH 过高(pH 8.5)使得水解产酸菌活性降低,蓝藻与猪粪中有机物的溶出受限制,产甲烷菌

可利用的底物减少,沼气和甲烷量有所下降。从整个实验来看,初始 pH 控制在 7.0~8.0,较适合猪粪和蓝藻混合发酵产沼气。

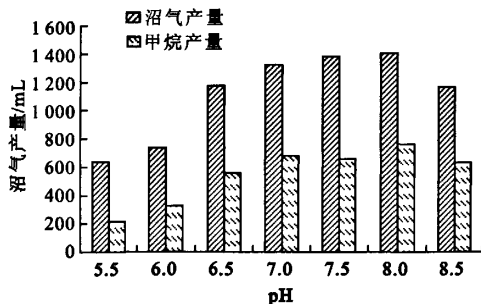


图3 初始 pH 对发酵产沼气的影响

Fig. 3 Effect of pH on methane production

图 4 为在最优状况下(最佳粪藻质量比例与最佳 pH)蓝藻猪粪混合发酵的沼气产生速率图。由图可知,通过混合发酵的启动较快,在第 1 天的产气速率为 200 mL/d。这可能是由于实验采用的蓝藻是经过堆放后的旧藻,蓝藻的细胞壁有一定的破坏,与猪粪进行反应时,蓝藻中的有机物较易溶出,使得发酵得以快速启动。由于蓝藻和猪粪在前两天迅速水解酸化,使得反应体系中有有机酸含量增加,pH 下降,甲烷菌活性有所下降,使得产气量在第 2 天下降。随着蓝藻和猪粪有机物溶出的减少,产甲烷菌活性提高且可利用来源充足,产气量迅速增加,在第 4 天达到最高产气量 285 mL。在第 4 天后随着可利用底物的减少,产气量呈下降趋势,在第 15 天后产气基本停止。

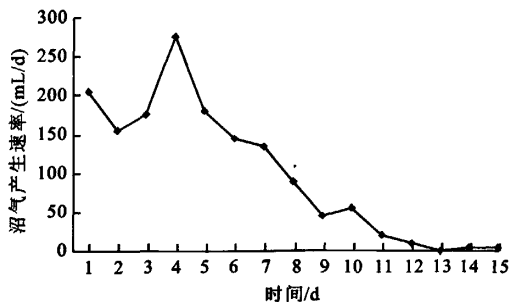


图4 沼气产生速率

Fig. 4 Time courses of methane production rate

2.2 发酵前后物料变化

发酵前后物料(COD、TS、VS)的变化见表 2, COD 降解率为 35%、TS 降解率为 14.3%、VS 降解率为 17.1%。TS 和 VS 产气潜力分别为 546 mL/g、560 mL/g,相对于单独蓝藻产气潜力^[12](TS 产气潜力为 487 mL/g、VS 产气潜力为 491 mL/g)有较明显提高,TS 产气潜力提高了约 12.1%,而 VS

产气潜力提高了约 14.1%。在厌氧发酵产沼气过程中共消耗总固体(TS)的质量为 2.736 g,而消耗可挥发性固体(VS)的质量为 2.669 g,占总固体的 97.55%。由此可见,在整个厌氧消解过程中,原料中的 VS 量对产沼起了重要作用。

表 2 发酵前后物料变化情况

Tab. 2 The changes in materials content before and after fermentation

组别	物料变化	去除量/g	产气潜力/(mL/g)
COD/(mg/L)	发酵前 42 908.8	8.527 9	175.3
	发酵后 27 947.6		
TS 质量分数/%	发酵前 3.357 4	2.736	546.4
	发酵后 2.877 4		
VS 质量分数/%	发酵前 81.538 5	2.669	560.2
	发酵后 78.870 7		

经厌氧消解后的沼渣沼液可以作为很好的有机肥。对发酵后的沼液进行了营养元素及藻毒素的分析,结果如表 3 所示。由表中数据可知,出料中氮元素含量为 2.2 g/L,磷元素含量为 0.14 g/L,这说明出料含有较多的营养元素,可作为肥料。发酵前蓝藻藻毒素含量为 56 μg/L,而出料中未检出藻毒素。由此可见,发酵后的沼渣沼液是非常好的有机肥料,其安全性较厌氧发酵前的蓝藻有很大提高,可以对发酵后的沼渣沼液进行资源化利用。

表 3 沼渣沼液中的营养元素及毒素含量

Tab. 3 Total nitrogen, total phosphorus and algae toxins content after fermentation

所含物	含量/(g/L)
总氮	2.2
总磷	0.14
藻毒素	未检出

2.3 发酵产甲烷动力学研究

一些研究者已经报道了有关生物质产甲烷的动力学研究^[13-14],认为在厌氧消化过程中,生物质产甲烷过程遵循一级反应。1979 年 Owen 等人^[15]首先提出了 BMP 分析方法,后经多位研究者应用并修正,1993 年 Cheynoweth 等人^[13]提出了生物质厌氧消化过程产甲烷动力学方程为 $B = B_0(1 - e^{-kt})$ 。其中: B 为甲烷产量; B_0 为甲烷最终产量;

k 为反应速率常数。

将实验得到的产甲烷数据带入 Cheynoweth 方程,获得实际数据和拟合数据的产甲烷情况(图 5),相关的实验参数见表 4。由表 4 可知:消耗 1 g VS 可产生 302.5 mL 甲烷,反应速率常数为 $k = 0.144 \text{ d}^{-1}$,整个产甲烷的过程与 Cheynoweth 方程($B = B_0(1 - e^{-kt})$)的相关系数 R^2 为 0.976 7,具有较好的相关性,这说明 Cheynoweth 方程能够较好地反映蓝藻与猪粪混合产甲烷的规律。再由实验产沼气量数据及最终甲烷量(B_0)比较可知,经 15 d 发酵,产甲烷量可达理论值甲烷产量的 90%以上。

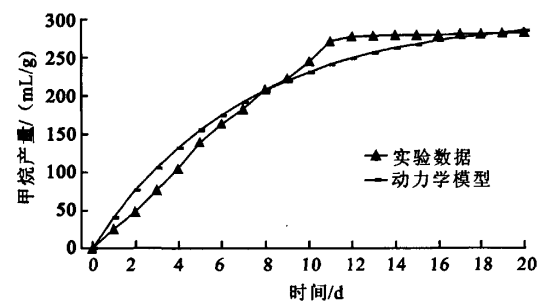


图 5 产甲烷动力学模型与实验数据比较

Fig. 5 Comparison of methane production and kinetic model

表 4 蓝藻与猪粪产甲烷的一级反应速率参数 (Cheynoweth 方程)

Tab. 4 Table 4 Parameters for the first-order reaction of methane production (Cheynoweth Equation)

K/d^{-1}	$B_0/(\text{mL/g})$	R^2
0.144	302.5	0.976 7

3 结 语

- 1)在猪粪与蓝藻共同发酵产沼气的过程中,猪粪与蓝藻最佳物料质量配比为 3 : 7,最佳发酵初始 pH 为 8.0,发酵 15 d 约能完成总产气的 90%以上。
- 2)最佳发酵条件下蓝藻与猪粪 COD 产气潜力为 175 mL/g、TS 产气潜力为 546 mL/g、VS 产气潜力为 560 mL/g,VS 消耗占 TS 消耗的 97.55%。发酵后的出料,氮元素含量为 2.2 g/L,磷元素含量为 0.14 g/L,未检出藻毒素,是很好的有机肥料。
- 3)在整个混合发酵过程中,其发酵产甲烷潜力(B_0)为 302.5 mL/g,反应速率常数为 $k = 0.144 \text{ d}^{-1}$,整个产甲烷的过程与 Cheynoweth 方程的相关系数 R^2 为 0.976 7,能够用 Cheynoweth 方程较好地反映蓝藻与猪粪混合产甲烷的规律。

本文对蓝藻与猪粪发酵的条件做了初步探讨,同时对蓝藻与猪粪产甲烷气的动力学进行了研究,评估了蓝藻与猪粪产甲烷的潜力与反应速率,为蓝

藻与猪粪的合理利用提供了一个参考模式,但对蓝藻的厌氧消解的过程与机理还有待进一步研究,对各种条件影响厌氧产气的机制仍需进一步研究。

参考文献(References):

- [1] Raynal J, Delgenes J P, Moletta R. Two-phase anaerobic digestion of solid waste by a multiple liquefaction reactors process[J]. *Bioresource Technology*, 1998, 65: 97-103.
- [2] Chynoweth D P, Owens J M, Legrand R. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass[J]. *Renewable Energy*, 2001, 22: 1-8.
- [3] Alberto Vergara-Fernandez, Gisela Vargas, Nelson Alarcon, et al. Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32: 338-344.
- [4] Owen W F, Stuckey D C, Healy J B, et al. Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity [J]. *Water Research*, 1979(3): 485-492.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 第 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 闫海, 潘纲, 张明, 等. 微囊藻毒素的提取和提纯研究[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(2): 355-359.
YAN Hai, PAN Gang, ZHANG Min, et al. Study on the extraction and purification of microcystins[J]. *ACTA Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(2): 355-359. (in Chinese)
- [8] Fang H P, Liu H. Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82: 87-93.
- [9] Horiuchi J I, Shimizu T, Tada K, et al. Selective production of organic acids in anaerobic acid reactor by pH control[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 82: 209-213.
- [10] 任南琪. 厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社. 2001: 16-31.
- [11] Liu C F, Yuan X Z, Zeng G M, et al. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic Fraction of municipal solid waste[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 882-888.
- [12] 董诗旭, 董锦艳, 宋洪川, 等. 滇池蓝藻发酵产沼气的研究[J]. *可再生能源*, 2006(2): 16-18.
DONG Shi-xu, DONG Jin-yan, SONG Hong-cuan, et al. Study on the biogas fermentation with blue algae from Dianchi lake [J]. *Renewable Energy*, 2006(2): 16-18. (in Chinese)
- [13] Chynoweth D P. Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1993, 5(1): 95-111.
- [14] Richards B K, Cummings R J, White T E, et al. Methods for kinetic analysis of methane fermentation in high solids biomass digesters[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1991, 1(2): 65-73.

(责任编辑: 秦和平)