

## 养殖场鸡粪废水碳氮质量比对厌氧发酵产氢的影响

田京雷<sup>1</sup> 冯雅丽<sup>1\*</sup> 李浩然<sup>2</sup> 唐新华<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

**摘要** 以经过热处理的厌氧污泥为接种物,将鸡粪废水和米糠废水按不同体积比例混合进行发酵产氢研究,考察碳氮质量比对发酵产氢的影响;并对液相末端产物、COD去除率和产氢动力学进行分析。结果表明:初始 pH 5.0、发酵温度为 36 ℃时,最佳碳氮质量比为 40~50,最大累积生物气产量 1.855 L、H<sub>2</sub> 产量 1.128 L,最大比产氢速率 370.46 mL/(g·d);COD去除率随发酵液碳氮质量比的增大先升高后降低,最大去除率为 32.6%,液相末端产物主要转化为乙酸和丁酸等挥发性有机酸;利用 Gompertz 模型对鸡粪废水和米糠废水产氢过程进行模拟,实验曲线和拟合变化趋势一致,说明 Gompertz 模型可很好的模拟该产氢过程。

**关键词** 鸡粪废水; 米糠; 厌氧污泥; 生物制氢; 碳氮质量比

中图分类号 X 382

文章编号 1007-4333(2011)01-0079-05

文献标志码 A

## Effect of carbon nitrogen ratio on hydrogen production by anaerobic fermentation from poultry farms wastewater

TIAN Jing-lei<sup>1</sup>, FENG Ya-li<sup>1\*</sup>, LI Hao-ran<sup>2</sup>, TANG Xin-hua<sup>2</sup>

(1. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing 100083, China;

2. Key State Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Hydrogen production from poultry farms and rice bran was studied by using heated anaerobic sludge as inoculums of hydrogen-producing bacteria. The effects of the carbon nitrogen ratio of fermentation liquid on hydrogen production, the liquid fermentation products, COD removal rate and hydrogen production kinetics were investigated. The results indicated that poultry dung wastewater could produce hydrogen by anaerobic fermentation and the cumulative gas yield was 1.855 L under the conditions of carbon nitrogen ratio 50, pH 5.0, and temperature 36 ℃. Under above conditions the hydrogen production was 1.128 L, the maximum hydrogen production rate 370.46 mL/(g·d), and the maximum COD removal rate 32.6%. The COD removal rate ascended first and then descended as the carbon nitrogen ratio increased. Most of the substrate was transferred into intermediate metabolization products such as acetic acid and butyric acid. A modified Gompertz model can adequately describe the H<sub>2</sub> production.

**Key words** poultry farms wastewater; rice bran; anaerobic sludge; hydrogen production; carbon nitrogen ratio

随着禽畜养殖业的迅猛发展,大量禽畜粪便造成严重的环境污染,全国畜禽粪便年产量约 17.3 亿 t,是工业废弃物的 2.7 倍<sup>[1]</sup>。厌氧发酵产氢具有底物来源广泛、产氢稳定、无需光照及生产成本低等优点,显示出广阔的应用前景。利用养殖场废水发酵产氢既可得到清洁能源氢气又可净化环境实现

废弃物的资源化<sup>[2-4]</sup>。

近年来利用畜禽粪便等废弃物厌氧消化产甲烷的研究越来越多,而国内利用养殖场废水厌氧发酵产氢的研究才刚起步。汤桂兰等<sup>[5]</sup>以养殖场废水为底物进行产氢试验,接种污泥 30 h 的累积 H<sub>2</sub> 产量仅为 334.80 mL。由于在厌氧发酵底物中,碳氮比

收稿日期: 2010-07-19

基金项目: 国家高技术研究发展项目(863)计划(2007AA05Z158)

第一作者: 田京雷,硕士研究生, E-mail: jinglei\_t@126.com

通讯作者: 冯雅丽,教授,博士生导师,主要从事废物资源化利用研究, E-mail: ylfeng126@126.com

质量比对微生物的生长、代谢产物的积累等有较大影响,影响产氢效果<sup>[6]</sup>。养殖场废水中碳氮质量比相对较低,限制了发酵产氢过程,距离实用化还有较大差距。米糠含有大量淀粉、纤维素和半纤维素等,是一种碳氮质量比较高的有机废弃物。我国米糠的年产量1 000万 t,大部分被用作畜禽饲料,利用率很低,而作为碳源添加剂应用前景广阔<sup>[7]</sup>。

本研究对养殖场鸡粪废水进行除渣预处理,采用米糠为碳源添加剂提高发酵液的碳氮质量比,以经热处理的厌氧污泥为接种菌源进行发酵产氢,研究碳氮质量比对厌氧发酵产氢性能的影响,并进行产氢动力学研究,以期为养殖场废水的综合处理提供技术依据。

## 1 试验原料与方法

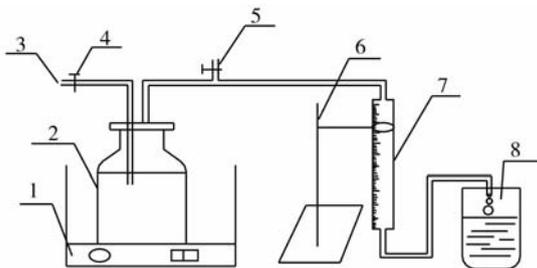
### 1.1 试验原料

1) 养殖场废水的制备。养殖场废水取自京郊某养鸡场,对鸡粪进行除渣预处理后得到鸡粪废水。米糠取自浙江某大米加工厂,100℃下蒸煮后搅拌成浆状废水。鸡粪废水和米糠废水的碳氮质量比分别为10.2:1和119:1。

2) 接种污泥和培养液。接种污泥取自本实验室葡萄糖厌氧发酵制氢反应器,其原始接种物为北京某污水处理厂的活性污泥,pH 8.0,总固体为1.594 g/L,挥发性固体1.102 g/L。接种污泥100℃加热15 min,抑制污泥中的耗氢微生物,达到富集产氢菌的目的。培养液的主要组成<sup>[8]</sup>为:NaCl 10.0 g、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 7.5 g、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 5.0 g、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.5 g、MgCl<sub>2</sub> 0.5 g、L-半胱氨酸 2.5 g、水1 000 mL,调节pH为5.0~5.5。

### 1.2 试验方法

生物制氢反应器为自制的玻璃容器,体积为500 mL(图1)。发酵气体采用饱和食盐水排水法计量。



1.恒温水浴锅; 2.生物制氢反应器; 3.酸碱调节口; 4.夹子; 5.气体检测口; 6.铁架台; 7.集气瓶; 8.饱和食盐水收集瓶。

图1 鸡粪废水产氢试验装置图

Fig. 1 Hydrogen production experimental set-up

试验共分4组,将鸡粪废水和米糠废水按不同体积比例混合加入到制氢反应器中,使发酵液的碳氮质量比为30、40、50和60,控制温度为36℃进行产氢试验。在试验过程中分析气体成分及含量(总产气量和总产氢量),并在一定时间间隔内测pH及COD含量的变化。

### 1.3 分析方法

COD和TNK含量采用标准方法测定<sup>[9]</sup>;pH采用PHS-25型pH计测定。

生物气成分(H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>)由收集瓶收集,用GC1100型色谱仪测定含量。气相色谱仪参数: TCD检测器,载气为Ar,流速50 mL/min,柱箱、进样口和检测器温度分别为60、120和150℃,采用六通阀进样。挥发性有机酸测定:用无菌注射液取1.5 mL样品,加入0.2 mL质量分数为34%的磷酸,200 r/s离心10 min,取1 mL上清液加入到GC小瓶,GC1100型气相色谱仪进行定性和定量检测。气相色谱仪参数:离子火焰检测器(FID),毛细管柱(ZB-FFAP,30 m,毛细管柱内径0.53 mm,膜厚1.0 μm),载气为H<sub>2</sub>,柱箱、进样口和检测器温度分别为60、120和150℃,每次进样量1 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳氮质量比对鸡粪废水发酵产氢的影响

整个制氢反应体系中碳氮质量比对累积生物气总量有明显影响。碳氮质量比为40~50时,累积气体产量远高于碳氮质量比30和60,最大生物气产量为1.855 L,其中H<sub>2</sub>产量1.128 L(图2)。发酵产氢分为3个阶段:开始数小时内为反应延滞期,无任何气体产生;随后开始产氢,并很快达到最大量并持续产氢;随着反应进行,整个系统环境发生变化,底物耗尽反应停止。这与微生物的生长曲线一致。不同碳氮质量比条件下比氢气产率及pH变化见图3。

发酵液碳氮质量比对产氢延迟时间、比氢气产率和pH有明显影响,碳氮质量比为50时延迟时间最短,且达到最大比氢气产率的时间最早。碳氮质量比为30时,反应底物中氮含量高,水解过程中产生大量氨导致pH升高,破坏系统环境,影响酶的活性,对产氢过程产生抑制作用;碳氮质量比为70时,发酵产氢过程中产生大量有机酸类物质,由于产甲烷菌在污泥热处理阶段被抑制,有机酸类物质得不到进一步利用,导致pH急速下降至3.5,产氢过程

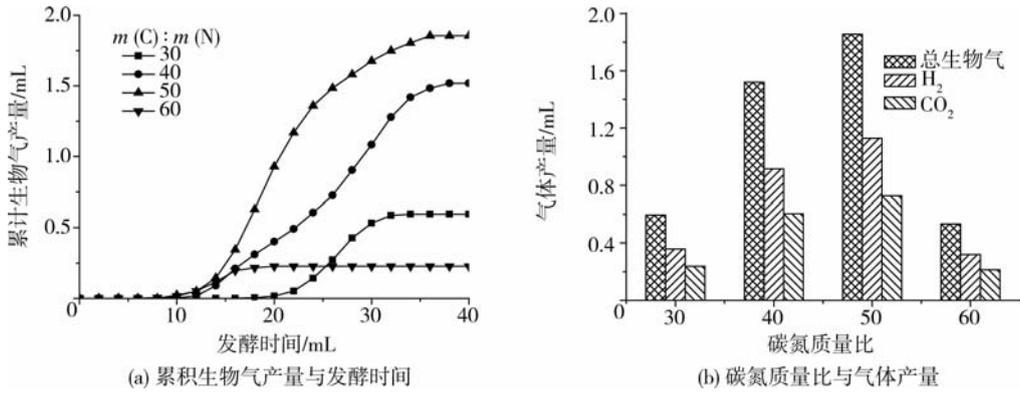


图 2 碳氮质量比对总产气量的影响

Fig. 2 Variation of cumulative bio-gas with different carbon nitrogen ratios

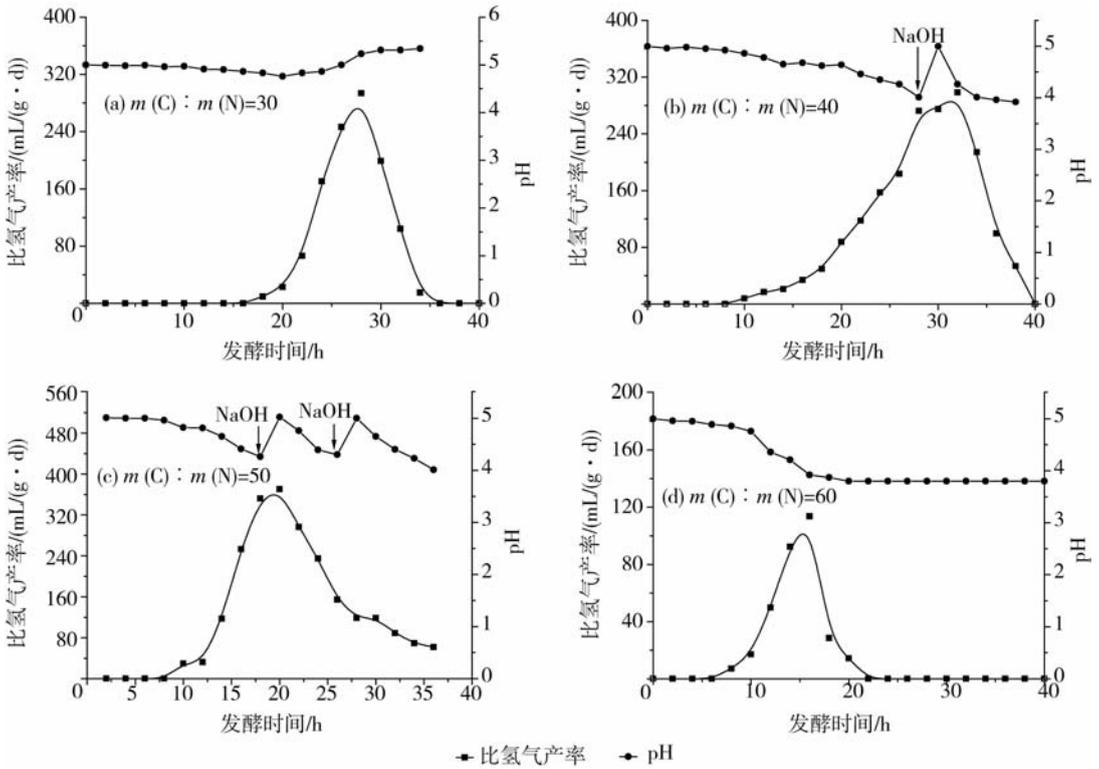


图 3 碳氮质量对比比产氢速率和 pH 的影响

Fig. 3 SHPR and pH variance under different carbon nitrogen ratios

无法继续，整个发酵过程持续不到 20 h(图 3(d))。试验过程中比氢气产率曲线类似于抛物线，包括停滞期，增长期及衰退期，这与微生物的生长曲线相一致。碳氮质量比为 50 时，最大比氢气产率达到 370.46 mL/(g·d)。所以，适宜的碳氮质量比可促进产氢微生物生长，形成稳定的产氢菌落，加速底物分解，稳定产氢过程。

### 2.2 液相末端产物的生成及有机物去除能力分析

有机物的厌氧分解过程中，挥发性脂肪酸是生

物代谢的中间或最终产物<sup>[10]</sup>。而在厌氧发酵生物制氢过程中，由于产甲烷菌受到抑制，中间产物不能被进一步利用，挥发性脂肪酸积累，发酵系统 pH 不断降低，产氢速率急剧下降。发酵中间代谢产物的代谢途径为：



产氢结束后对发酵液中的液相组分进行分析,经过滤、离心处理后用气相色谱 FID 检测器分析,主要末端产物出峰时间分别为 3.373、4.965 和 5.568 min,与乙酸、丙酸和丁酸出峰时间一致。不同碳氮质量比条件下 COD 去除率及液相组成成分见表 1。

表 1 碳氮质量比对 COD 去除率和液相产物组成的影响

Table 1 COD removal rate and composition of liquid under different conditions

$m(C) : m(N)$	$\rho(\text{COD})/(\text{g/L})$		COD 去除率/%	液相产物中各组分质量分数/%			$w(\text{丁酸})/w(\text{乙酸})$
	进水	出水		乙酸	丙酸	丁酸	
30	3.331	2.715	18.5	30.28	5.62	64.10	2.12
40	4.447	2.997	32.6	29.12	3.87	67.01	2.30
50	5.562	4.055	27.1	18.96	4.07	76.97	4.06
60	5.195	4.275	17.7	44.61	6.69	48.70	1.09

有关。为进一步降低 COD 含量,应该减少挥发性有机酸的累积,使发酵类型向更有利于  $\text{H}_2$  生成的类型转变。液相产物组成中主要包括乙酸、丙酸和丁酸等,且乙酸和丁酸达到 70% 以上,属于丁酸性发酵。发酵过程中 COD 质量浓度的变化见图 4。

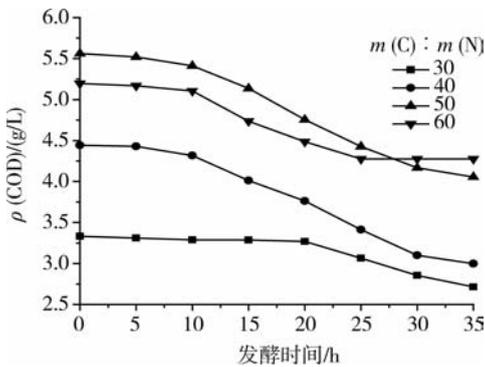


图 4 碳氮质量比对发酵液中 COD 质量浓度的影响

Fig. 4 Effect of carbon nitrogen ratios on remaining COD

### 2.3 养殖场鸡粪废水产氢动力学分析

为更好的比较发酵液不同碳氮质量比对厌氧发酵产氢的影响,采用 Gompertz 模型对产氢过程进行模拟。Gompertz 模型的数学表达式为<sup>[11-12]</sup>:

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

式中: $H$  为累积产氢量, mL;  $P$  为产氢潜力, mL;  $R_m$  为最大产氢速率, mL/h;  $\lambda$  为产氢停滞期, h;  $t$  为发酵时间, h;  $e$  为  $\exp(1) = 2.717$ 。利用图 2 中各产氢

COD 去除率随着碳氮质量比的增大呈现先升高后降低的趋势,最大去除率达到 32.6%,尽管碳氮质量比为 50 时,去除率稍低,但 COD 的去除量最大,达到 1.507 g/L。COD 去除主要转化为丁酸和乙酸等挥发性有机酸,去除率与气体产量、不同初始条件

曲线,在 origin 中对曲线进行非线性拟合,得到 Gompertz 常数  $P$ 、 $R_m$ 、 $\lambda$  及拟合度  $R^2$  (表 2),拟合曲线与试验曲线见图 5。

表 2 养殖场鸡粪废水产氢动力学参数

Table 2 Kinetic parameters at various treatments

$m(C) : m(N)$	$P/L$	$R_m/(mL/h)$	$\lambda/h$	$R^2$
30	0.612	67.54	25.1	0.997 8
40	1.764	71.41	23.7	0.991 6
50	1.879	131.37	18.5	0.999 4
60	1.344	35.94	13.2	0.992 6

注: $P$  为产氢潜力; $R_m$  为最大产氢速率; $\lambda$  为产氢停滞期。

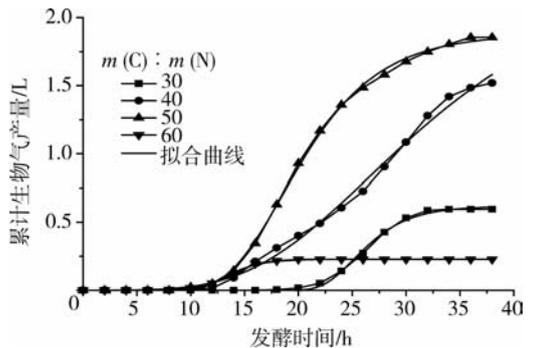


图 5 发酵液不同碳氮质量比厌氧发酵拟合曲线

Fig. 5 Fitted curve under different C/N ratios

由表 2 可以看出,发酵液碳氮质量比为 50 时产氢潜力和最大产氢速率最大,分别达到 1.879 L 和 131.37 mL/h,由此可得拟合曲线方程为:

$$H = 1897.4 \exp\{-\exp[0.19(18.46 - t) + 1]\}$$

其他条件下产氢潜力和最大产氢速率变化趋势与  $H_2$  产量(图 2(a))一致, 细菌产氢停滞期也随着不同处理条件而改变, 且变化趋势一致, 由  $R^2$  可知 Gompertz 模型能很好的模拟产氢过程。

产氢速率是累积产氢量相对于时间的变化, 对式(1)求导得产氢速率:

$$v_{H_2}(t) = \frac{dH(t)}{dt} = R_m \exp\left\{2 + \frac{R_m}{P} e^{(\lambda - t)} - \exp\left[\frac{R_m}{P} e^{(\lambda - t)} + 1\right]\right\} \quad (2)$$

当  $\left.\frac{dv_{H_2}}{dt}\right|_{t_{opt}} = 0$ , 且  $\frac{d^2v}{dt^2} < 0$  时, 存在产氢速率最大值  $v_{max}$ 。对式(2)求导得:

$$\frac{d^2v}{dt^2} = -\frac{R_m^3 e^2}{P^2} \exp\left\{3 + \frac{2R_m}{P} e^{(\lambda - t)} - \exp\left[\frac{R_m}{P} e^{(\lambda - t)} + 1\right]\right\} \quad (3)$$

由式(3)可知,  $\frac{d^2v}{dt^2}$  恒小于 0, 存在产氢最大速率

$v_{max} = R_m$ , 最大产氢速率对应时间  $t_{opt}$  为:

$$t_{opt} = \lambda + \frac{P}{R_m e} \quad (4)$$

$m(C) : m(N) = 50$  时, 由式(4)得到最大产氢速率对应时间为 23.72 h。相同 pH 条件下, 碳氮质量比分别为 30、40 和 60 时得到的最大产氢速率对应时间分别为: 28.43、32.74 和 15.90 h。不同碳氮比条件下产氢过程达到最大产氢速率所需时间稍晚于试验值, 但整个变化趋势一致。可见 Gompertz 模型可较好地描述鸡粪废水和米糠废水的产氢过程, 试验过程尚需精确控制。

### 3 结论

1) 发酵液碳氮质量比对发酵产氢性能有明显影响。发酵液初始 pH 为 5.0, 发酵温度 36 °C 时, 碳氮质量比的最佳范围为 40~50, 最大累积生物气产量为 1.855 L, 氢气产量为 1.128 L。

2) 不同碳氮质量比条件下, 比产氢速率曲线呈抛物线形状, 与发酵过程中微生物生长曲线一致, 最大比产氢速率为 370.46 mL/(g·d)。

3) COD 去除率随发酵液中碳氮质量比的增加先升高后降低, 最大去除率为 32.6%, 液相末端产物主要转化为乙酸和丁酸等挥发性有机酸。

4) 利用 Gompertz 模型对鸡粪废水和米糠废水产氢过程进行模拟, 最大产氢潜力下的拟合曲线方程为:

$$H = 1897.4 \exp\{-\exp[0.19(18.46 - t) + 1]\}$$

试验曲线和拟合变化趋势一致, 说明 Gompertz 模型可很好的模拟该产氢过程。

### 参 考 文 献

- [1] 李庆康, 吴雷, 刘海琴, 等. 我国制约化禽畜养殖场粪便处理利用现状及展望[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 251-254
- [2] Yogesh S, Li B K. Optimizing hydrogen production from organic wastewater treatment in batch reactors through an experimental and kinetic analysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2009, 34: 6171-6180
- [3] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, et al. Sustainable fermentation hydrogen production: challenges for process optimization[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 1339-1347
- [4] 张无敌, 尹芳, 卢怡, 等. 农村秸秆与粪便发酵产氢的研究[J]. 可再生能源, 2008, 16(3): 69-72
- [5] 汤桂兰, 许科峰, 王冲, 等. 利用养殖场废水厌氧发酵生物制氢技术研究[J]. 环境科学, 2008, 29(6): 1621-1625
- [6] 叶小梅, Irini A, 常志州, 等. 糖蜜废水 COD/N 对厌氧发酵产氢的影响[J]. 可再生能源, 2008, 26(6): 52-54
- [7] 熊刚, 杨跃寰. 米糠深加工技术的研究进展[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2009, 22(5): 79-81
- [8] 林明, 任南琪, 马沙平, 等. 产氢发酵细菌培养基的选择和改进[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(3): 398-402
- [9] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water [M]. Washington DC: American Public Health Association, 1995
- [10] 李秋波, 邢德峰, 任南琪, 等. C/N 比对嗜酸细菌 X-29 产氢能力及其酶活性的影响[J]. 环境科学, 2006, 24(4): 800-814
- [11] Lay J J, Lee Y J, Noike T. Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste[J]. Water Res, 1999, 33: 2579-2586
- [12] 丁杰, 任南琪, 刘敏, 等. Fe 和  $Fe^{2+}$  对混合细菌产氢发酵的影响[J]. 环境科学, 2004, 25(4): 48-53

(责任编辑: 刘迎春)