

# 铁氧化物/沸石添加剂强化畜禽粪便污水厌氧消化

鹿晓菲, 王海东, 马放

(哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 厌氧消化是缓解畜禽粪便污水对环境的压力, 同时又能产生可持续清洁能源的有效方法。为此, 构建了一种新型厌氧发酵添加剂, 即铁氧化物/沸石复合体系, 用于强化室温下畜禽粪便污水的厌氧消化效能。结果表明, 厌氧发酵系统畜禽粪便污水加入铁氧化物/沸石复合体系后, 沼气日产量最高可达到  $(530.3 \pm 28.8)$  mL, 累积甲烷产率可达到  $(261.7 \pm 14.3)$  mL/gVS<sub>add</sub>, 较不含添加剂的对照组增加了 96.8%; 挥发性脂肪酸(VFA)的生成速率与总产量得到了明显提升, VFA 浓度最高可达 6 120 mg/L, 且促进了部分丙酸的乙酸化过程; 该添加剂实现了发酵液中总氨氮及自由氨的减量, 氨氮总量下降了约 300 mg/L; 畜禽粪便污水的生化降解效率得到了显著提高, VS 和 COD 去除率分别为 48.3%、53.7%, 较对照组分别高出了 37.5% 和 44.6%。

**关键词:** 畜禽粪便污水; 厌氧消化; 铁氧化物; 沸石; 室温

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0101-05

## Enhanced Anaerobic Digestion of Livestock Manure Wastewater by an Iron Oxide – Zeolite System

LU Xiao-fei, WANG Hai-dong, MA Fang

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** Anaerobic digestion is an effective approach to relieve environmental stress deriving from livestock manure wastewater, and renewable clean energy is meanwhile produced during the process. So, a novel additive for anaerobic digestion was constructed, namely the iron oxide – zeolite system, which was used to enhance the anaerobic digestion efficiency of livestock manure wastewater under room temperature. The results showed that after introduction of the iron oxide – zeolite system, the highest daily biogas production achieved  $(530.3 \pm 28.8)$  mL, and the cumulative methane yield reached  $(261.7 \pm 14.3)$  mL/gVS<sub>add</sub>, which increased 96.8% compared with the control group without additive. Generation speed and total concentration of VFA was obviously improved, where the highest VFA concentration reached 6 120 mg/L, and the acetic acid process conversion from some propionic acid was promoted. Reduction of the amount of total and free ammonia in fermentation liquid was achieved by the additive, and the decrement of total  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  was about 300 mg/L. The degradation efficiency of livestock manure wastewater was remarkably promoted, and VS and COD removal rates were 48.3% and 53.7%,

respectively, which was 37.5% and 44.6% higher than the control group, respectively.

**Key words:** livestock manure wastewater; anaerobic digestion; iron oxide; zeolite; room temperature

随着我国畜禽养殖业的蓬勃发展,每年产生的畜禽粪便污水达到了惊人的数量,据估算,2015年中国规模化养殖畜禽粪便污水(包括尿液)排放总量达到了  $65.54 \times 10^8 \text{ m}^3$  [1]。这些高有机物含量的畜禽粪便污水若得不到集中有效的处理,将会对空气、土壤和水源造成严重的污染,带来巨大的环境负担,并对人类健康产生威胁。

厌氧消化技术为解决粪便污水的环境排放问题提供了有效方案。由于粪便污水营养物质含量高,是很好的厌氧消化底物,经厌氧发酵后,不仅能够产生沼气,发酵剩余物沼液和沼渣亦能作为生物质有机肥料 [2]。目前,大多数厌氧消化过程能够在中温或嗜温条件下顺利进行,但这一过程往往需要对设备进行辅助增温,从而导致最终净能量回收效率降低;如果该过程在室温或更低的条件下进行,则面临厌氧发酵效能较低、稳定性较差等问题,因此限制了其在工程方面的实际应用。

向厌氧发酵系统内投入添加剂是一种有效增强厌氧发酵效能的方法 [3]。其中,沸石因其价廉、无生物毒性且富含孔隙等特点,被视为一种优秀的微生物固定化载体;此外,由于沸石能够吸附氨氮,且能为系统提供多种微量元素,因而被广泛用于厌氧发酵过程的强化,尤其是富氮污水(如畜禽粪便污水)的厌氧处理过程 [4]。近年来,研究者发现种间电子传递作用(IET)在厌氧产甲烷过程中起着至关重要的作用,而向体系中投加铁氧化物作为电子导体则能够促进这一过程 [5-7]。鉴于此,笔者拟构建一种新型添加剂:铁氧化物/沸石复合体系(IZs),并考察其在牛粪污水室温厌氧消化过程中对沼气产生、挥发性脂肪酸(VFA)形成、氨氮去除及COD减量等方面的作用,以期为畜禽粪便污水的高效、节能处理与处置提供新思路。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 底物及接种物

试验底物牛粪污水取自黑龙江省海林农场,去除大块杂质后,于  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  冰箱中保存备用。理化性质如下: pH 值为  $6.75 \pm 0.02$ , TS 为  $(18.63 \pm 1.06)\%$ , VS(以 TS 计)为  $(72.63 \pm 0.58)\%$ , TC(以

TS 计)为  $(39.37 \pm 0.25)\%$ , TN(以 TS 计)为  $(2.27 \pm 0.13)\%$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (以 VS 计)为  $(26.33 \pm 0.35) \text{ mg/g}$ , COD(以 VS 计)为  $(178.32 \pm 4.77) \text{ mg/g}$ , C/N 值为  $17.33 \pm 0.52$ 。

接种物来源于海林农场沼气池正常运行状态下的沼液,获得接种物后厌氧密封保存并于 24 h 内接种。理化性质如下: pH 值为  $6.98 \pm 0.03$ , TS 为  $(6.34 \pm 0.36)\%$ , VS(以 TS 计)为  $(75.67 \pm 0.46)\%$ , TC(以 TS 计)为  $(33.19 \pm 0.20)\%$ , TN(以 TS 计)为  $(1.36 \pm 0.05)\%$ ,  $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ (以 VS 计)为  $(38.69 \pm 0.47) \text{ mg/g}$ , COD(以 VS 计)为  $(101.64 \pm 2.87) \text{ mg/g}$ , C/N 值为  $24.28 \pm 0.38$ 。

### 1.2 铁氧化物/沸石复合体系的制备

采用在沸石表面进行铁氧化物负载改性的方法制备铁氧化物/沸石复合体系(IZs)。试验用天然沸石取自河南省天然沸石矿场,粒径为  $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ ,洗净后干燥待用。将 10 g 天然沸石加入到 100 mL、1 mol/L 的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液中,再加入 75 mL、1 mol/L 的 KOH 溶液,在室温下静置 50 h;然后向混合物中加入 20 mL、10 mol/L 的 KOH 溶液,并在  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  水浴中反应 8 d;最后,将得到的沉淀物质即 IZs 过滤,用蒸馏水清洗(直到无氯离子检出)并于  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥待用。采用 X 射线荧光仪测得 IZs 的组成为:  $\text{SiO}_2$ , 76.03%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15.75%; CaO, 3.17%;  $\text{K}_2\text{O}$ , 1.86%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2.49%;  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.21%;  $\text{TiO}_2$ , 0.11%; MgO, 0.13%; MnO, 0.04%; 其他, 0.21%。

### 1.3 试验设计

试验采用批式厌氧消化方式进行,装置见图 1。将适量底物及接种物加入到 1 000 mL 的厌氧发酵瓶中(有效容积为 700 mL),系统初始 TS 含量为 8%,接种物量为 30%,调节初始 pH 值为 7.2。向试验组中加入 5%(质量分数)的 IZs 以保证铁元素的终浓度为  $20 \text{ mmol/L}$  [5],对照组不加 IZs。试验开始前向发酵瓶及底物中通 5 min 氮气以保证厌氧环境,随后迅速用胶塞密封发酵瓶。试验在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  室温下进行,发酵时间为 35 d,期间每天手动摇发酵瓶 2 次,每次约 1 min。试验组及对照组分别做 3 个平行。

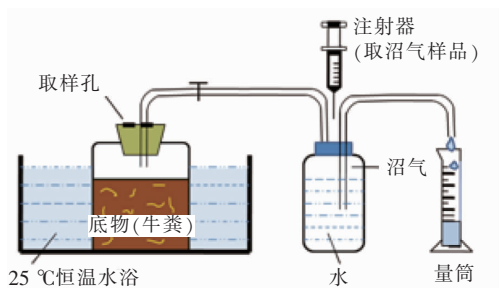


图1 试验用厌氧消化装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic digestion apparatus

## 1.4 测定指标及方法

沼气产量采用排水法测定;TS、VS、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、COD采用标准方法测定;pH值采用pH计测定;TC及TN采用总碳分析仪测定; $\text{CH}_4$ 含量和VFA成分及浓度采用气相色谱法分析;采用透射电镜(TEM)观察IZs的微观形貌;自由 $\text{NH}_3$ 浓度根据公式(1)进行计算:

$$\frac{[\text{FAN}]}{[\text{TAN}]} = \frac{10^{\text{pH}}}{10^{\text{pH}} + e^{6.344/(273+T)}} \quad (1)$$

其中:FAN为自由 $\text{NH}_3$ 浓度,mg/L;TAN为总 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度,mg/L; $T$ 为溶液温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 铁氧化物/沸石复合体系的表征

天然沸石经铁氧化物改性前后的表观形态及采用TEM观察的内部微观形貌见图2。

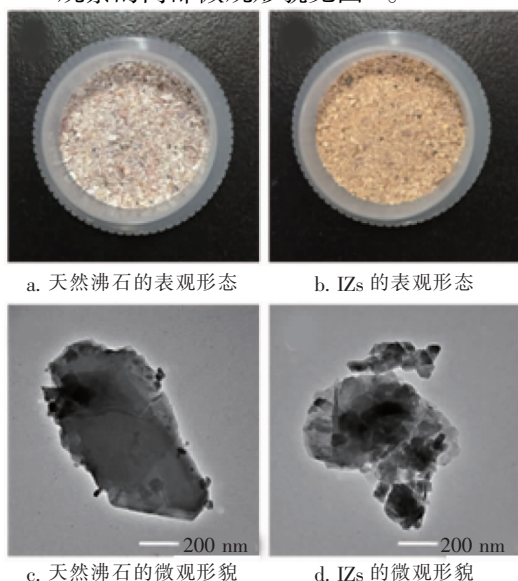


图2 天然沸石改性前后的数码照片和电镜扫描照片

Fig. 2 Digital photos and TEM images of natural zeolite and iron oxide-zeolite system

由图2(b)可见,天然沸石经改性后,表面附着有一层黄棕色物质,这表明了铁氧化物在沸石表面的成功负载,这在TEM结果中得到了进一步证明。如图2(d)所示,铁氧化物/沸石复合体系内部出现了一些高密度的圆形粒状结构,这代表沸石表面及内部存在着一定量的铁氧化物,这些含铁粒子的尺寸大概为20 nm,与文献报道一致<sup>[8]</sup>。

### 2.2 IZs对沼气日产量及累积甲烷产率的影响

沼气日产量及累积甲烷产率的变化见图3。

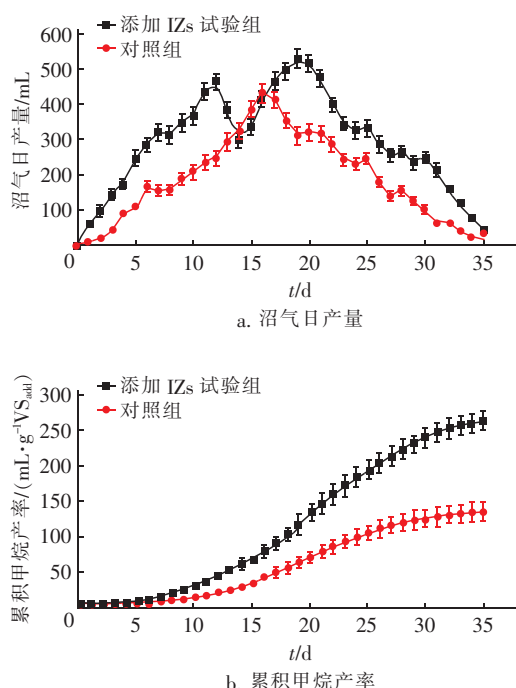


图3 添加IZs对沼气日产量及累积甲烷产率的影响

Fig. 3 Effect of IZs addition on daily biogas production and cumulative methane yield

由图3可见,IZs的添加对发酵系统沼气及甲烷的产生有显著影响。试验组及对照组的沼气日产量随发酵时间总体上均呈现先增加后减少的趋势,而且试验组的沼气产量除第14~16天外均远高于对照组。在35 d的消化时间内,对照组的沼气日产量仅在第16天时出现一个产气高峰,为 $(432.1 \pm 27.9)$  mL;而添加IZs的试验组则在第12天和第19天各出现一个产气高峰,分别为 $(464.2 \pm 23.3)$ 、 $(530.3 \pm 28.8)$  mL,这表明IZs的添加与新的产气高峰的出现具有密切的联系。此外,IZs的添加显著提高了系统的累积甲烷产率,到达发酵终点时,对照组的累积甲烷产率为 $(133.0 \pm 13.7)$  mL/gVS<sub>add</sub>,而试验组则高达 $(261.7 \pm 14.3)$  mL/gVS<sub>add</sub>,增加幅度



为96.8%。

### 2.3 添加IZs对VFA形成及利用的影响

发酵液中VFA浓度和组成的变化见图4。

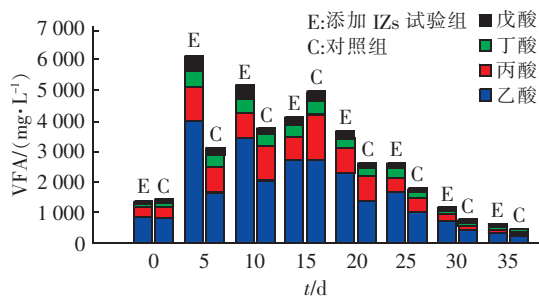


图4 添加IZs对VFA浓度和组成的影响

Fig. 4 Effect of IZs addition on concentration and composition of VFA

由图4可知,乙酸、丙酸、丁酸和戊酸是发酵液中VFA的主要组分,其中乙酸所占比例最高。对照组中VFA浓度随发酵时间逐渐升高,在第15天时达到最高,为4961 mg/L,之后逐渐降低;而添加IZs的试验组中VFA浓度在前5 d内迅速达到最大值即6120 mg/L,之后缓慢下降,并从第20天开始迅速下降。可见,IZs的添加提高了VFA的生成速率与生成能力。在厌氧消化过程中,乙酸代谢因其最低的吉布斯自由能(-31.0 kJ/mol)而使它比其他种类的VFA更容易被微生物降解利用,而丙酸最不容易被分解,因为丙酸在代谢过程中需要首先转化为乙酸,且这一过程需要很高的吉布斯自由能(76.1 kJ/mol)<sup>[9]</sup>。由图4还可知,添加IZs的试验组较对照组具有更高的乙酸比例和更低的丙酸比例,说明IZs的加入促进了部分丙酸乙酸化的过程,从而更有利于厌氧产甲烷过程的进行。此外,试验组的VFA浓度和生物利用率均高于对照组。由此推测,IZs既促进了VFA的形成,也促进了其利用,这可能是因为IZs中的铁氧化物加速了产酸菌、产甲烷菌以及一些协同微生物(如丙酸/乙酸氧化菌)的种间电子传递,从而促进了直接及协同途径产甲烷作用。这也是添加IZs的试验组具有更高的沼气日产量和累积甲烷产率的原因。

### 2.4 添加IZs对总氨氮及自由氨去除的影响

由于粪便污水是富氮水体,这些含氮物质厌氧水解所产生的大量氨是影响粪便污水可生化性的重要因素。在溶液中,总氨氮一般由离子态的 $\text{NH}_4^+$ 和自由 $\text{NH}_3$ 组成,且二者之间会随着pH值的不同而

相互转化<sup>[10]</sup>。其中, $\text{NH}_3$ 能透过细胞膜进入微生物细胞内部,高浓度的 $\text{NH}_3$ ( $>150 \text{ mg/L}$ )对产甲烷菌活性具有较严重的抑制作用,能够显著影响系统厌氧发酵效率。试验中发酵液的总氨氮及自由氨浓度的变化见图5。

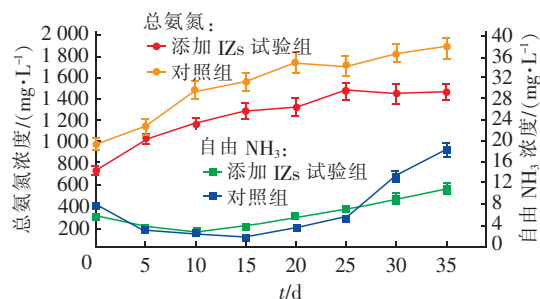


图5 添加IZs对发酵液中总氨氮及自由氨的影响

Fig. 5 Effect of IZs addition on total and free ammonia concentrations in fermentation liquid

由图5可知,添加IZs的试验组总氨氮浓度出现了一定程度的下降,平均下降幅度约为300 mg/L;试验组的自由氨浓度维持在3.0~10.9 mg/L的较低水平,而对照组的自由氨浓度最高可达18.4 mg/L。试验组中总氨氮及自由氨浓度的下降是由于IZs中沸石对氨的吸附作用。作为一种优秀的微生物固定化载体,沸石材料表面存在大量的不规则孔隙结构,能够对溶液中的氨氮起到一定的吸附作用,此外沸石结构中還含有许多阳离子交换点位,可以与溶液中的 $\text{NH}_4^+$ 进行离子交换,从而进一步降低氨氮浓度。

### 2.5 添加IZs对VS及COD去除的影响

为评价IZs的添加对底物牛粪污水生化降解情况的影响,计算了消化过程中发酵液的VS及COD去除率,结果见图6。

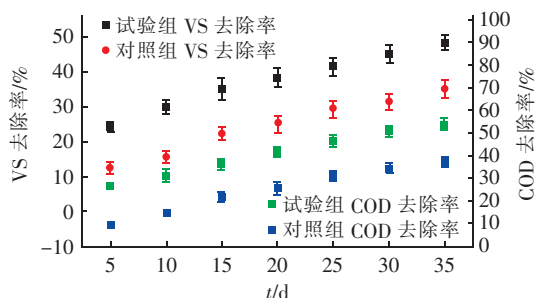


图6 添加IZs对牛粪污水中VS和COD去除率的影响

Fig. 6 Effect of IZs addition on VS and COD removal in cow manure wastewater

由图6可知,VS及COD去除率均随着发酵时

间的增加而升高,添加 IZs 的试验组中 VS 及 COD 去除率均显著高于对照组。到达发酵终点时,试验组中 VS 和 COD 去除率分别为 48.3%、53.7%,较对照组分别高出了 37.5%、44.6%。可见,IZs 的添加能够显著促进牛粪污水的生化降解效率。对于粪便污水的实际处理,较高的 COD 去除率意味着出水环境压力和后续处理成本的降低。因此,向牛粪污水的厌氧消化系统中投加 IZs 是一种低成本、高效率且简单可行的强化手段。

### 3 结论

① 铁氧化物/沸石复合体系 (IZs) 能够同时兼具铁氧化物和沸石的优点,通过在天然沸石表面进行铁氧化物的负载改性,成功制备出 IZs,并将 IZs 作为添加剂用于强化牛粪污水在室温下的厌氧发酵过程。添加 IZs 后,牛粪污水厌氧发酵的沼气日产量最高可达到  $(530.3 \pm 28.8)$  mL,累积甲烷产率可达到  $(261.7 \pm 14.3)$  mL/gVS<sub>add</sub>,较不添加 IZs 的对照组增加了 96.8%;IZs 的添加提升了 VFA 的生成速率与总产量,VFA 浓度高达 6 120 mg/L,且能够促进丙酸的乙酸化过程,有利于产甲烷反应的进行。

② 由于沸石对氨氮具有吸附作用,IZs 的添加实现了发酵液中总氨氮及自由氨的减量,氨氮总量下降了约 300 mg/L;另外,IZs 的添加能够显著促进牛粪污水的生化降解效率,VS 和 COD 去除率分别为 48.3%、53.7%,较对照组分别高出了 37.5%、44.6%。

### 参考文献:

- [1] 刘茹飞,陈刚,王明超,等. 我国典型禽畜粪便资源化技术研究[J]. 再生资源与循环经济,2017,10(3):37-40.  
Liu Rufe, Chen Gang, Wang Mingchao, *et al.* Research on resource utilization technology of livestock and poultry manure in China [J]. Recycling Research, 2017, 10 (3):37-40 (in Chinese).
- [2] Martin-Ryals A, Schideman L, Li P, *et al.* Improving anaerobic digestion of a cellulosic waste via routine bioaugmentation with cellulolytic microorganisms [J]. Bioresour Technol, 2015, 189:62-70.
- [3] Romero-Güiza M S, Vila J, Mata-Alvarez J, *et al.* The role of additives on anaerobic digestion: A review [J]. Renew Sustain Energy Rev, 2016, 58:1486-1499.
- [4] Montalvo S, Guerrero L, Borja R, *et al.* Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review [J]. Appl Clay Sci, 2012, 58(1):125-133.
- [5] Kato S, Hashimoto K, Watanabe K. Methanogenesis facilitated by electric syntrophy via (semi) conductive iron-oxide minerals [J]. Environ Microbiol, 2012, 14 (7):1646-1654.
- [6] Ma D, Wang J, Chen T H, *et al.* Iron-oxide-promoted anaerobic process of the aquatic plant of curly leaf pondweed [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(7):4356-4360.
- [7] Baek G, Kim J, Lee C. A long-term study on the effect of magnetite supplementation in continuous anaerobic digestion of dairy effluent—Enhancement in process performance and stability [J]. Bioresour Technol, 2016, 222:344-354.
- [8] Ma H, Qi X, Maitani Y, *et al.* Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate [J]. Inter J Pharm, 2007, 333(1/2):177-186.
- [9] Liu Y, Zhang Y, Quan X, *et al.* Optimization of anaerobic acidogenesis by adding Fe<sup>0</sup> powder to enhance anaerobic wastewater treatment [J]. Chem Eng J, 2012, 192 (2):179-185.
- [10] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresour Technol, 2008, 99(10):4044-4064.



作者简介:鹿晓菲(1986-),女,黑龙江牡丹江人,博士研究生,研究方向为农业废弃物厌氧消化产沼气及沼液综合处理技术。

E-mail: luxiaofei919@163.com

收稿日期:2017-10-21