

厌氧发酵对猪与奶牛两种粪污固液相中磷含量的影响

付广青,叶小梅,靳红梅,常志州*,陈广银,杜静

(江苏省农业科学院农业资源与环境研究所,江苏省农业废弃物资源化工程技术研究中心,南京 210014)

摘要:阐明畜禽粪便厌氧发酵过程中磷在固、液相中含量变化,对畜禽粪便养分管理极为重要。以猪粪和奶牛粪为发酵原料,在中温($(37\pm2)^\circ\text{C}$)条件下,采用连续流动搅拌反应器(CSTR)进行了130 d厌氧发酵试验,分析厌氧发酵过程中磷元素的总量及其在固体和液体中的分布变化。结果表明,猪、牛粪发酵后总磷损失率分别为2.96%和2.44%。猪粪和牛粪沼渣(即总出料的固体与残留在反应器内的固体总和)中的总磷量分别为进料(含本底值)总磷量的95.95%和91.96%。与进料相比,猪粪发酵后随沼液排出的总磷在液体中的含量降低了77.35%,在固体中的含量降低了29.95%;而牛粪总磷在液体中的含量降低了79.47%,在固体中的含量增加了38.66%。猪粪和牛粪发酵后的沼液中可溶性磷含量降低了79.04%和78.77%。经厌氧发酵后,猪、奶牛粪中的磷元素会由液相向固相迁移。

关键词:厌氧发酵;沼渣;沼液;磷;畜禽粪便

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)01-0179-06 doi:10.11654/jaes.2013.01.026

Effect of Anaerobic Digestion on Phosphorus Transformation of both Pig and Dairy Manure

FU Guang-qing, YE Xiao-mei, JIN Hong-mei, CHANG Zhi-zhou*, CHEN Guang-yin , DU Jing

(Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Jiangsu Agricultural Waste Treatment and Recycle Engineering Research Center, Nanjing 210014, China)

Abstract: It is important to study the distribution characteristics of phosphorus in solid and liquid phase of animal manure after anaerobic digestion treatment for nutrients management. For this reason, the effect of anaerobic digestion on phosphorus transformation and distribution of pig and dairy manure were studied. Changes of total phosphorus content and its distribution in liquid and solid phase of input and output materials were analyzed in the study. The experiments was conducted at $(37\pm2)^\circ\text{C}$ by continuous stirred tank reactor(CSTR) for 130 d. Daily biogas yield, cumulative biogas yield, methane content, pH value, total and soluble phosphorus in liquid and solid phase of input and output materials were analyzed. The results showed that phosphorus was lost slightly after anaerobic digestion and the phosphorus loss ratio of pig and dairy manure were 2.96% and 2.44%, respectively. After anaerobic digestion, rate of total phosphorus(TP) mass in solid phase to TP mass in input material of pig and dairy manure were 95.95% and 91.96%, respectively. Compared to input material, TP content of pig manure in liquid fraction and in solid fraction of output were decreased by 77.35% and 29.95%, while TP content of dairy manure in liquid fraction was decreased by 79.47% and TP content in solid fraction was increased by 38.66%. Soluble phosphorus of animal manure was used by anaerobic microbial during anaerobic digestion and its content of pig and dairy manure were decreased by 79.04% and 78.77%, respectively. The results indicated that phosphorus was transferred from liquid fraction to solid fraction during anaerobic digestion and about 50% of phosphorus of pig manure was remained in anaerobic bioreactor while the rate of dairy manure was only 18.6%. It means that it is necessary to remove the sludge of bioreactor regularly for biogas project in pig farm.

Keywords: anaerobic digestion; biogas residue; biogas slurry; phosphorus; livestock manure

收稿日期:2012-06-18

基金项目:农业部公益性行业计划(200903011-01)

作者简介:付广青(1984—),女,河北石家庄人,硕士,主要从事农业废弃物资源化利用方面的研究。E-mail:fu_guangqing@126.com

*通信作者:常志州 E-mail:czhizhou@hotmail.com

厌氧发酵技术已被广泛应用于规模化畜禽养殖场废弃物处理,其不仅可以实现废弃物减量、无害化以及减轻温室效应和调节气候变化^[1],而且可以通过富含营养物的终产物利用促进营养物质的循环利用^[2-3],用以代替部分化学肥料。因此,它已成为解决能源与环境问题的重要技术途径之一。

截至2010年7月底,全国大中型养殖场沼气工程已近5000处^[4],年产沼液和沼渣量超过 1.3×10^9 t^[5]。在利用厌氧发酵技术处理养殖场废弃物获取能源的同时,如何及时有效处理或利用所产生的大量沼液、沼渣,已成为畜禽养殖场沼气工程能否健康、可持续发展的关键。

在厌氧发酵微生物的作用下,含磷(P)有机物(如核酸、植酸等)被降解为小分子物质,其中的部分P被微生物吸收利用,其余则以磷酸根的形式释放至发酵液中。释放的磷酸根,一部分被矿物质或其他固体物质吸附或沉淀,其余以可溶态存在于溶液中^[6]。Massé等^[7]研究了猪粪在低温(17℃)、41L PASBRs,发酵28d过程中养分的变化,结果表明猪粪经厌氧发P的74.49%,有约25.5%滞留在反应器中。Güngör等^[8]研究了厌氧发酵对奶牛粪便P形态及其水溶性的影响,结果表明发酵前总可溶性P占总磷(TP)量为8%~16%,发酵后可溶性P比例降低5%~9%,且厌氧发酵后颗粒性P含量增加。了解厌氧发酵过程中P素的迁移转化、形态变化以及在固体和液体中的分布,对于沼液与沼渣的后续管理利用极其重要。

本研究以猪粪和奶牛粪(以下简称牛粪)为发酵原料,在中温[(37±2)℃]条件下,采用连续流动搅拌反应器(Continuous stirred tank reactor,CSTR),进行了130d厌氧发酵试验,分析了底物中P在厌氧发酵过程中的迁移转化、形态变化以及各形态在固体和液体中的分布,为后续沼液、沼渣的处理和高效、合理利用提供理论依据。

1 材料与方法

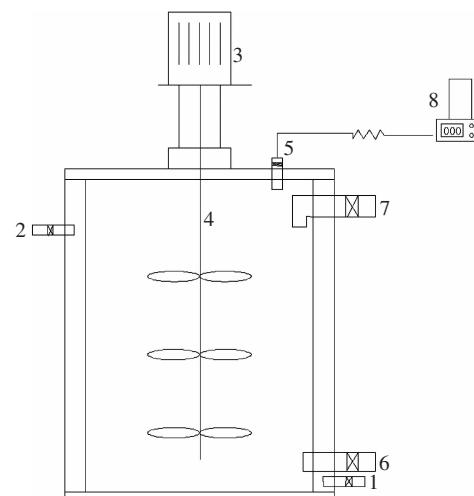
1.1 试验材料

试验用猪粪和奶牛粪分批取自江苏省农业科学院附近的养猪场和奶牛养殖场,新鲜的粪便密封后于0~4℃保存备用。接种污泥为本研究室猪粪和牛粪厌氧发酵的消化液,总固体含量(Total solid, TS)为3%,挥发性固体(Volatile solid, VS)含量为78%。

1.2 实验装置

采用自行设计的有机玻璃材质CSTR反应器,总

容积为13.2L(内径20.5cm,高40cm),有效容积为10.5L,双层夹套,水浴加热(37±2)℃。反应器顶部设有垂直搅拌器,机械密封,搅拌轴连接高频电机与计时器开关;底部设有进料口,上部为出料口,各用一个阀门进行控制(图1)。



1-水浴进口;2-水浴出口;3-搅拌电机;4-搅拌轴;
5-出气口;6-进料口;7-出料口;8-气体计量仪

图1 CSTR反应器结构图

Figure 1 Schematic diagram of CSTR reactor in this study

1.3 试验方法

试验分两个阶段,第一阶段为启动阶段,试验持续28d,第二阶段为稳定运行与定量检测阶段,试验持续130d。

第一阶段自2011年8月1日开始至8月29日结束。在上述CSTR反应器中接种污泥,最后用水调节使各处理的TS负荷均为4.0%,通入氮气15min以除去罐内空气,密封。反应器通过水浴夹套进行加温,水浴温度保持在37℃左右,采用间歇搅拌,每日搅拌2次,搅拌频率为10r·min⁻¹,每次搅拌5min。猪粪和牛粪每日一次性进料总量(稀释液)均为700g。每日进料和出料,并记录出料量。每日监测各处理产气量、产气的组成(包括CH₄、CO₂、N₂等)、出料pH值、电导率等相关数据。启动结束后,采样分析反应罐中固体与液体样中各养分含量,计算反应器内固体总量、总氮(Total nitrogen, TN)、总磷(Total phosphorous, TP)、可溶性磷(Dissolved phosphorous, DP)、总钾(Total potassium, TK)的本底值(表1)。

第二阶段自2011年8月30日开始。由于在系统启动阶段,发现以奶牛粪为原料的反应器上层出料口发生结块现象,在正式运行试验时,进料前将奶牛粪

表1 反应器内底物的本底值(g)

Table 1 Basic values of pig and dairy manure treatment in bioreactors(g)

发酵原料	固体质量	TN	TP	DP	TK
猪粪	624.0	24.4	22.4	0.1	12.9
牛粪	551.2	20.7	10.6	0.3	11.9

用20目筛过滤掉大粒径的残渣,然后进料,每日进料一次,进料量为700 g。各批次进料的基本理化性状分别见表2和表3。

运行期间,每日采集进料和出料样,于4℃冷藏保存,每5 d将每日采集的样品进行混合,作为一个混合样品,用于理化性质的分析。每5 d监测一次产气中甲烷(CH₄)含量,以确认系统稳定运行。第二阶段试验于2012年1月5日结束,共计130 d。

1.4 测定指标及方法

TS的测定采用105℃烘24 h,差重法测定;VS的测定采用550℃灼烧4 h,差重法测定;pH用精密pH计测定(pHS-2F);COD_c采用标准方法测定(GB 11914—1989);甲烷含量采用气相色谱法测定,采用GC9890A/T气相色谱仪,TCD检测器,Pora-pak NΦ4×2 m不锈钢柱,柱箱温度100℃,检测器温

度150℃,载气为氢气,手动进样,进样量为0.5 mL。

猪粪、牛粪反应器进料和出料TN、TP和TK的含量为固体和液体中TN、TP和TK之和。首先将样品在4℃12 000 r·min⁻¹下离心15 min,固体部分氮、磷和钾的测定参照有机肥料标准方法测定^[9];上清液中氮的测定采用碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[10],磷的测定采用过硫酸钾消解-钼锑抗比色法^[10],钾的测定采用火焰原子吸收法^[10];将上清液过0.45 μm滤膜后采用过硫酸钾消解-钼锑抗比色法测定可溶性磷含量。同一供试样品,设两个重复。

1.5 数据分析

各指标在进料和出料间的差异采用配对样本t检验,在发酵原料(猪粪和牛粪)间的差异采用独立样本t检验。统计分析软件为SPSS 13.0。

2 结果与分析

2.1 发酵系统运行参数

在稳定运行阶段,以猪粪为底物的反应器平均日产气量约为16 577.97 mL,甲烷含量为64.91%;牛粪反应器平均日产气量约为5 984.62 mL,甲烷含量为62.44%,如图2a、图2b所示。两个反应器中的pH

表2 猪粪进料的基本理化性质

Table 2 Physico-chemical properties of pig manure

样品批次	运行期/d	TS/%	COD/g·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	TK/mg·L ⁻¹
1	1~17	4.0	50.78	1 323.56	573.77	83.84
2	18~22	4.0	33.04	808.40	650.40	107.20
3	23~27	4.0	34.98	863.28	1 150.77	179.63
4	28~57	4.0	26.87	788.25	1 087.45	147.57
5	58~92	4.0	46.70	1 092.07	886.03	168.17
6	93~107	4.0	28.22	908.97	664.47	214.98
7	108~130	4.0	38.30	650.46	328.66	189.53

注:各指标为批次平均值。下同。

表3 牛粪进料的基本理化性质

Table 3 Physico-chemical properties of dairy manure

样品批次	运行期/d	TS/%	COD/g·L ⁻¹	TN/mg·L ⁻¹	TP/mg·L ⁻¹	TK/mg·L ⁻¹
1	1~10	3.54	40.73	1 368.24	782.07	545.12
2	11~15	2.77	37.25	842.01	541.00	665.89
3	16~26	2.75	34.79	954.26	552.77	736.42
4	27~42	3.17	36.37	1 088.40	550.33	649.77
5	43~52	2.97	38.79	886.02	602.01	603.45
6	53~62	2.82	22.59	590.46	188.76	1 013.99
7	63~87	2.97	32.99	1 237.59	510.20	322.57
8	88~102	2.41	32.26	741.98	407.77	320.20
9	103~130	2.43	35.88	1 109.82	489.20	344.51

均稳定在7.2~7.6(图2c)。经过130 d的运行,以猪粪为底物的厌氧反应器总产气量约为2 155.14 L(图2d),极显著($P<0.01$)高于以牛粪为底物的厌氧反应器(约为778.00 L);猪粪、牛粪反应器的甲烷总产量分别为1 398.90 L和485.78 L,二者之间差异极显著($P<0.01$)。

2.2 稳定运行期间进、出料总磷量的变化

在以猪粪为原料的厌氧发酵过程中,进料总磷量为72.80 g(表4),其液相和固相中的磷量分别为4.59、68.21 g,分别占进料总磷量的6.30%和93.70%;发酵后出料中总磷量为48.82 g(表4),降低了32.94%,其液相和固相中的磷量分别为1.04、47.78 g,分别占出料总磷量的2.13%和97.87%。试验结束后,反应器内残渣中的总磷量为43.56 g。整个发酵过程,出料总磷量与发酵后残渣总磷量之和较进料与本底总磷量之和减少了2.82 g,总磷损失率为2.96%。

在以牛粪为原料的厌氧发酵过程中,进料总磷量为42.60 g,其液相和固相中的磷量分别为14.46、28.15 g,分别占进料总磷量的33.94%和66.06%;发酵后的出料中总磷量为42.00 g,其液相和固相中的

表4 猪粪和牛粪进料、出料总磷量的变化(g)

Table 4 Changes of total phosphorus mass in raw material, digested slurry and residues in reactors during anaerobic digestion of pig manure and dairy manure(g)

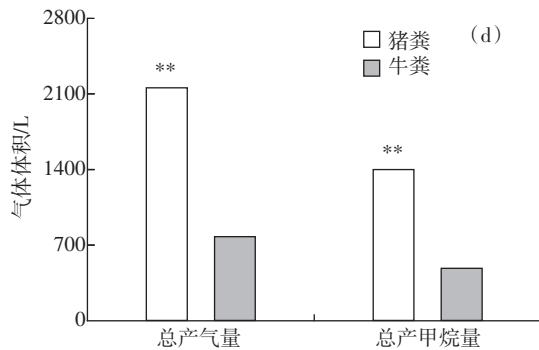
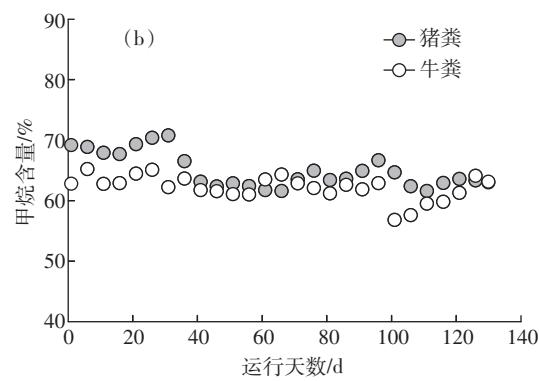
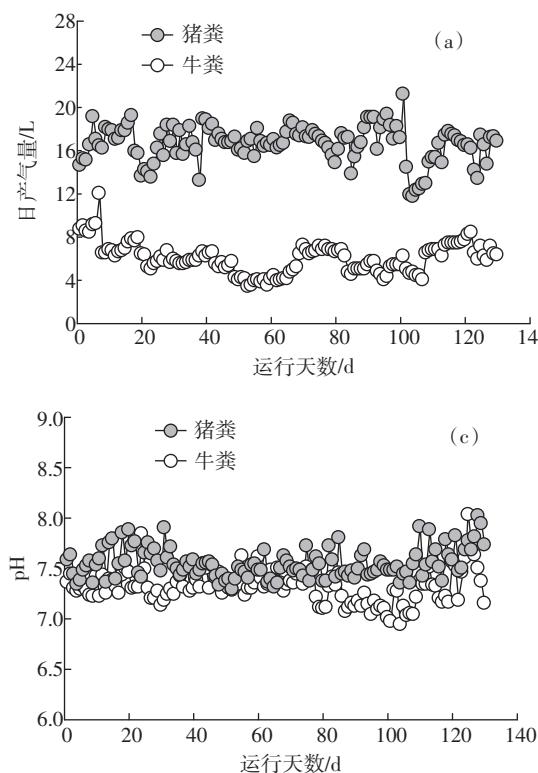
发酵原料	进料	出料	残渣	Δ
猪粪	72.80±6.14	48.82±0.63	43.56	-2.82
牛粪	42.60±0.47	42.00±0.51	9.90	-1.30

注:平均值±标准误($n=3$);沼渣的干重为最终反应器内的固体残渣量, $n=1$; $\Delta=($ 出料+残渣) $-($ 进料+本底值 $)$ 。

磷量分别为2.97、39.03 g,分别占出料总磷量的7.07%和92.93%。系统运行130 d,出料总磷量与进料总磷量之间差异不大。试验结束后,留在反应器内残渣的总磷量为9.90 g。整个发酵过程,出料总磷量与发酵后残渣总磷量之和较进料与本底总磷量之和减少了1.30 g,总磷损失率为2.44%。

2.3 厌氧发酵前后磷素在固、液体中分布的变化

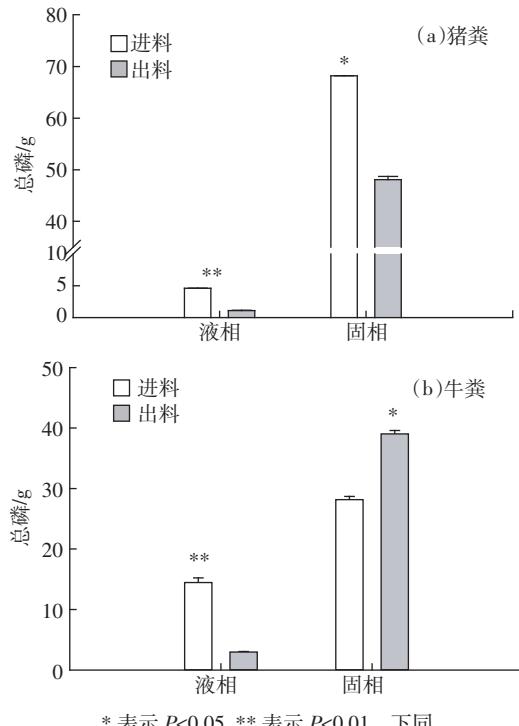
猪粪和牛粪厌氧发酵后,磷素在液相和固相中的含量发生了显著变化(图3)。猪粪厌氧发酵后,出料固、液体中总磷量显著低于进料($P<0.01$),分别降低了77.35%、29.95%。牛粪发酵后,出料液相中磷降低了



** 表示 $P<0.01$

图2 两发酵系统运行参数变化对比

Figure 2 The parameters of the two USBR operations



* 表示 $P<0.05$, ** 表示 $P<0.01$ 。下同

图 3 猪粪和牛粪发酵罐运行过程总磷在液相和固相中的分布
Figure 3 Distribution of total phosphorus in solid and liquid phase of samples obtained before and after anaerobic digestion of pig manure and dairy manure

79.47% ($P<0.01$), 降幅与猪粪相当;而固相中总磷量高于进料固相中总磷量 ($P<0.05$), 增加了 38.66%。

结合图 2、图 3 的数据可以看出,猪粪厌氧发酵过程中,有部分磷沉积于发酵罐中,使出料中总磷量明显低于进料,但出料中磷在固相中的含量较进料有所增加;与猪粪不同,牛粪厌氧发酵后,只有很少一部分磷存留于发酵罐中,大部分随出料排出,发酵出料液相中的磷量显著小于进料,而固相中的磷量显著高于进料。总之,猪粪、牛粪厌氧发酵处理后,均存在底物中的磷由液相向固相转移的趋势,且奶牛粪更为显著。

2.4 系统稳定运行阶段进出料中可溶性磷的变化

可溶性磷是沼气厌氧发酵中微生物可直接利用的有效磷素。在反应器稳定运行期间,猪粪进料中可溶性磷量为 3.53 g,占进料总磷的 4.85%;经厌氧发酵后,出料中可溶性磷量为 0.74 g,较进料大幅下降了 79.04% ($P<0.05$),仅占出料总磷量的 1.35%。牛粪经厌氧发酵后,出料中可溶性磷量由 6.97 g 减少至 1.48 g,降低了 78.77% ($P<0.01$) (图 4)。两种粪便经厌氧发酵后,进出料中可溶性磷在液相中所占比例均没有显著变化(表 5)。

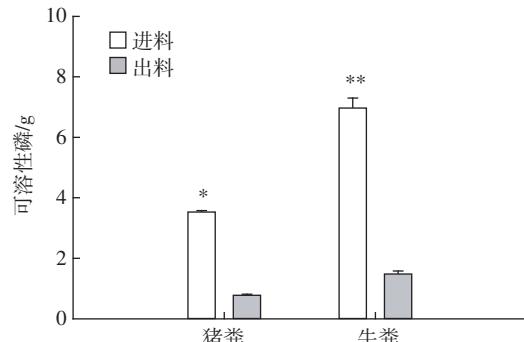


图 4 猪粪和牛粪发酵过程进、出料液相中可溶性磷量的变化

Figure 4 Changes of soluble phosphorus mass in liquid phase of samples obtained before and after anaerobic digestion of pig manure and dairy manure

表 5 猪粪和牛粪发酵过程可溶性磷在总磷和液相中的比例

Table 5 Ratio of soluble phosphorus in total and liquid phase of samples obtained before and after anaerobic digestion of pig manure and dairy manure

发酵原料	分布	可溶性磷(DP)/%		差异显著性
		进料	出料	
猪粪	总量	4.85±0.06	1.35±0.03	*
	液相	76.95±0.41	71.46±2.52	ns
牛粪	总量	16.34±0.69	3.52±0.26	**
	液相	48.19±0.54	49.67±0.55	ns

3 讨论

畜禽粪便中的总磷,63%~92%是以无机态形式存在,有机磷与无机磷的比例与动物种类有关。无机态的磷主要是与钙、镁盐结合的形式存在于固相中,主要有 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (鸟粪石)、 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (二水合磷酸氢钙)、 $CaHPO_4$ (无水磷酸钙)、 $Ca_3(PO_4)_2$ (β -磷酸三钙)等^[11-15]。本试验进料的猪粪、牛粪中磷大部分(分别为 93.70%、66.06%)存在于固体中,主要为颗粒态磷,也包括存在于有机体中的磷,例如细胞、原生质、核酸、磷脂或有机碎屑中,这些磷素可能难以直接被微生物利用;而存在于猪粪、牛粪进料液相中的可溶性磷(分别占进料总可溶性磷的 76.95%, 48.19%),首先被微生物利用,因而表现出发酵后的沼液可溶性磷量降低,部分磷素以污泥形态沉积在反应器中,如以猪粪为原料厌氧发酵 130 d, 随沼液排出磷量仅占进料磷量的 67.55%,有 30% 的磷残留于发酵罐中。由此可见,在以猪粪为原料的沼气工程运行管理过程中,要定期进行排渣,使得发酵罐内磷含量保持在一个较低的水平,以利于保持系统稳定运行。

与猪粪不同,牛粪厌氧发酵进出料中总磷量相近,出料占进料的98.56%,其中固相部分占91.60%,液相部分占6.96%。牛粪发酵前进料液中可溶性P量占总磷量的16.34%,厌氧发酵后出料中可溶性P降低3.52%;经厌氧发酵后,总磷量明显由液体向固体转移,其结果与Güngör等^[8]的研究结论相似。

厌氧发酵过程中,猪粪、奶牛粪中总磷损失率为2.7%左右,这可能与厌氧发酵过程中有PH₃的生成有关^[16-17],其具体损失途径与数量,有待进一步研究确定。

4 结论

猪、牛粪发酵后总磷损失率分别为2.96%和2.44%。猪粪和牛粪沼渣(即总出料的固体与残留在反应器内的固体总和)中的总磷量分别为进料总磷量的95.95%和91.96%。猪粪发酵后排出的磷在液相中的含量降低了77.35%,在固相中降低了29.95%;而牛粪发酵后其在液相中降低了79.47%,在固相中增加了38.66%。厌氧发酵130 d后,猪、牛粪沼液中可溶性磷含量分别降低了79.04%和78.77%。猪、牛粪经厌氧发酵后其中的磷有从液相向固相中转移的趋势,且牛粪更为明显。以猪粪为原料的沼气工程需定期进行排渣,使得发酵罐内的磷保持在相对较低的水平,以利于系统的稳定运行。

参考文献:

- [1] Clemens J, Trimborn M, Weiland P, et al. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry[J]. *Agr Ecosyst Environ*, 2006, 112: 171-177.
- [2] Báth B, Rämert B. Organic household wastes as a nitrogen source in leek production[J]. *Acta Agr Scand Sect B-Soil Pl*, 2000, 49: 201-208.
- [3] Nyberg K, Sundh I, Johansson M, et al. Presence of potential ammonia oxidation (PAO) inhibiting substances in anaerobic digestion residues [J]. *Applied Soil Ecol*, 2004, 26: 107-112.
- [4] 詹慧龙,严昌宇,杨照.中国农业生物质能产业发展研究[J].中国农学通报,2010,26(23):397-402.
ZHAN Hui-long, YAN Chang-yu, YANG Zhao. Research on the development of agricultural biomass energy industry [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2010, 26(23): 397-402.
- [5] Lu Jian-bo, Zhu Lei, Hu Guo-liang, et al. Integrating animal manure-based bioenergy production with invasive species control: A case study at tongren pig farm in China[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(6): 821-827.
- [6] 周跃飞,归显扬,陈天虎,等.针铁矿和菱苦土强化养殖粪污样样发酵中氮、磷固定研究[J].矿物学报,2011,31(4):726-731.
ZHOU Yue-fei, GUI Xian-yang, CHEN Tian-hu, et al. Goethite and magnesia enhanced consolidations of N and P in anaerobic fermentation wastewater of manure[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2011, 31(4):726-731.
- [7] Massé DI, Croteau F, Masse L. The fate of crop nutrients during digestion of swine manure in psychophilic anaerobic sequencing batch reactors[J]. *Bioresour Technol*, 2007, 98: 2819-2823.
- [8] Güngör K, Karthikeyan KG. Phosphorous forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 425-436.
- [9] 中华人民共和国农业行业标准. NY525-2011, 有机肥料[S]. 2011.
- [10] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 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.
- [11] Dou Z, Toth JD, Galligan DT, et al. Laboratory procedures for characterizing manure phosphorus[J]. *J Environ Wual*, 2000, 29: 508-514.
- [12] Kleinman PJA, Sharpley AN, Wolf AM, et al. Measuring water-extractable phosphorus in manure as an indicator of phosphorus in runoff [J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2002, 66(6): 2009-2015.
- [13] O'Connor GA, Elliott HA, Graetz DA, et al. Characterizing forms, solubility, bioavailabilities, and mineralization rates of phosphorous in biosolids, commercial fertilizers, and manures (Phase I)[R]. Water Environment and Research Foundation Report, 2002.
- [14] Chapuis-Lardy L, Temminghoff EJM, De Goede, et al. Effects of different treatments of cattle slurry manure on water extractable phosphorous [J]. *Neth J Agric Sci*, 2003, 51(1-2): 91-102.
- [15] Güngör K, Karthikeyan KG. Influence of anaerobic digestion on dairy manure phosphorous extractability[J]. *Trans ASABE*, 2005, 48(4): 1497-1507.
- [16] 张可芳,张朝升,韦伟,等.好氧及厌氧序批式工艺中磷化氢的释放[J].环境工程,2011,29(5):127-134.
ZHANG Ke-fang, ZHANG Chao-sheng, WEI wei, et al. Phosphine release in aerobic sequencing reactor process and anaerobic/aerobic sequencing reactor process[J]. *Environment Engineering*, 2011, 29(5): 127-134.
- [17] 张朝升,张可芳,韦伟,等.厌氧序批式工艺中磷化氢的释放规律[J].中国给水排水,2010,26(11):53-55.
ZHANG Chao-sheng, ZHANG Ke-fang, WEI wei, et al. Release rule of phosphine in anaerobic sequencing batch process[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(11): 53-55.