

沸石对鸡粪沼气发酵特性的影响

崔少峰, 李 坤, 刘荣厚, 马瑞洁, 于 琼

(上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 上海 200240)

摘 要: 针对鸡粪厌氧发酵产甲烷过程中的氨抑制问题, 采用生化产甲烷潜力(BMP)装置在中温(35 ± 1) °C条件下进行以鸡粪为底物, 沸石为添加物的厌氧消化试验, 探究不同沸石添加量(添加沸石体积占发酵液体积的百分比 2.5%、5.0%、10.0%和 0%)对鸡粪厌氧发酵产沼气特性的影响。结果表明: 当沸石添加量为 10.0%时, 总产气量最大, 达到 3340 mL。沸石添加量 5.0%的试验组在发酵第 21 天时甲烷含量达到最大值 73.06%, 比对照组提高 4.86%。采用一级动力学模型、Transfer 模型和 Cone 模型进行累积产气率的动力学分析, 其中 Cone 模型与实际累积产气率拟合度最高(R^2 为 0.9837~0.9964)。

关键词: 厌氧发酵; 沸石; 动力学; 氨抑制; 鸡粪; 沼气

中图分类号: X713

文献标志码: A

0 引 言

畜禽粪便有机质含量高、分解速率快、养分丰富^[1]。传统的处理方法是将其加工为肥料。然而随着养殖技术的发展, 养殖场的规模迅速扩大, 现阶段鸡粪产量已远超农作物施肥需求。如果养殖场中产生的大量鸡粪废弃物得不到妥善处理将会带来严重的环境问题。通过厌氧发酵技术将鸡粪废弃物进行生物降解, 不仅能规模化处理鸡粪, 还能回收能源, 而鸡粪的氮含量较高, 在厌氧消化过程中, 高浓度的氨氮引发的氨抑制是制约厌氧发酵稳定运行的主要原因之一^[2]。高浓度的氨氮会间接引起产甲烷菌细胞内 pH 值的改变, 并导致维持微生物细胞正常生命活动所需的能量增加, 使得一些关键酶促反应受到抑制^[3]。游离氨(NH_3)和铵离子(NH_4^+)是溶液中总氨氮(TAN)的主要存在形态。游离氨可自由透过细胞膜, 具有良好的渗透性, 被认为是导致厌氧发酵过程中产生氨抑制的主要因素^[4]。针对氨抑制调控, 有关学者提出一些对策, 例如微生物驯化、温度控制、pH 值调节等^[5]。但上述方法大多存在不易调控以及调控周期过长等问题。

沸石是一种廉价的非金属矿物, 其骨架结构由硅氧四面体和铝氧四面体组成, 在沸石结构中形成很多空隙

和孔道, 其比表面积达到 400~800 m^2/g , 这种特殊的晶体结构使沸石具有较好的离子交换性、吸附分离性、热稳定性以及耐酸性等物理化学性能^[6-7]。Ho 等^[8]和 Montalvo 等^[9]研究表明, 利用养猪场废水厌氧发酵实验, 添加的沸石对氨氮具有良好的吸附能力, 并且可有效提高产气率。唐登勇等^[10]采用天然沸石对低浓度的氨氮废水进行吸附实验, 结果表明随着沸石添加量的增加, 吸附速率常数逐渐增大。但目前关于沸石对高氮原料厌氧发酵产沼气特性的影响, 尤其在产气动力学方面尚需较为系统的研究。

本文在上述研究基础上, 以鸡粪为发酵底物, 在温度(35 ± 1) °C条件下进行批次式厌氧消化试验, 研究不同沸石添加量对鸡粪厌氧消化产沼气特性的影响, 并系统地分析鸡粪厌氧发酵产气动力学的特征以及添加沸石对模型中动力学参数的影响。以期为解决高氨氮原料产沼气工程中的氨抑制问题提供理论依据和数据支持。

1 材料与方 法

1.1 试验装置

试验装置为上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心自主研发的 BMP 装置(图 1), 主要由

收稿日期: 2017-12-13

基金项目: 国家自然科学基金(51376121)

通信作者: 刘荣厚(1960—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事可再生能源与环境工程方面的研究。liurhou@sjtu.edu.cn

恒温水浴摇床、发酵瓶、取样管、导气管、刻度集气管、取气口、排水管、集水槽组成。其工作流程为:将发酵原料与接种物混合均匀并调节 pH 值,注入发酵瓶密封,然后置于恒温水浴摇床中。消化过程产生的沼气通过导气管进入装有饱和食盐水的密闭刻度集气管中,以排水法收集,每日定时通过测定集气管上的刻度来计算日产气量。

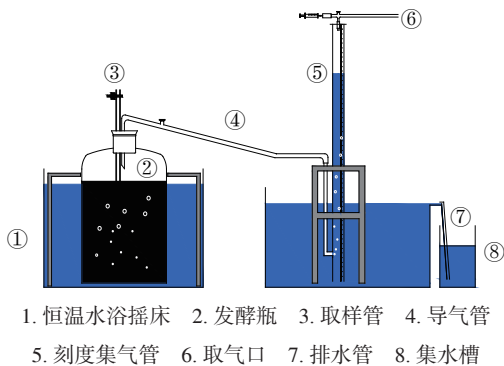


图1 BMP装置示意图

Fig. 1 Device schematic for BMP assays

1.2 试验材料

试验所用的鸡粪取自上海市奉贤区庄行路畜禽养殖场,剔除粒径大于 1 cm 的杂质。所用接种物取自上海市崇明区港沿镇以猪粪为主要发酵原料的沼气站。发酵原料鸡粪与接种物基本特性见表 1(表中参数均为质量分数)。沸石由上海市申县环保新材料有限公司提供,产自浙江省丽水市缙云县,粒径控制在 1.0~1.5 mm 之间。沸石的理化特性见表 2。

表1 发酵原料与接种物基本特性

Table 1 Basic characteristics of raw materials and inoculum		
指标	鸡粪	接种物
总固体质量分数 TS/%	25.36	6.49
挥发性固体质量分数 VS/%	13.44	2.82
溶解性化学需氧量/mg·kg ⁻¹	10312	—
碳含量/%	29.65	28.34
氮含量/%	3.77	3.91
氢含量/%	5.36	—
硫含量/%	0.94	—
碳氮比(C/N)	7.81	7.33

表2 沸石理化特性

Table 2 Chemical composition and physical characteristics of natural zeolite						
主要化学成分/%						比表面积/ m ² ·g ⁻¹
[SiO ₂]	[Al ₂ O ₃]	[Fe ₂ O ₃]	[CaO]	[MgO]	[K ₂ O]	
72.03	10.26	2.03	3.57	0.97	1.94	506.10

1.3 试验方法

1.3.1 厌氧消化试验设计

本试验发酵体系中鸡粪与接种物的 VS(挥发性固体)比为 1:2(质量比)。发酵瓶容积为 500 mL,工作体积 400 mL。按体积 2.5%、5.0%、10.0% 3 个梯度加入沸石(基于工作体积比),同时以不加沸石的处理作为对照组,记为 0%。将沸石用去离子水冲洗 3 次,之后在干燥箱中干燥处理 24 h 备用(沸石已由上海申县环保新材料有限公司加工成球状课题,平均粒径为 1.0~1.5 mm)。每个处理设 2 个重复,将只添加接种物的处理作为空白组,测试接种物日产气量,以计算其他各处理每日净产气量。采用 BMP 试验装置进行批次中温(35±1)℃发酵实验,每天 09:00 和 17:00,调整振速为 100 r/min,振荡 25 min,每天 19:00 记录产气刻度,以计算产气体积。分别在发酵的第 5、10、15、25、35、45 天时取发酵液样品,测定计算各组的 pH 值,挥发性脂肪酸(VFA)、总氨氮(TAN)浓度以及游离氨(FAN)浓度指标。

1.3.2 分析方法

总固体浓度(TS)采用烘干称重法电热恒温干燥箱中 105℃下烘 24 h^[11];气体成分以及挥发性有机酸浓度(VFA)采用安捷伦 7890A 气相色谱仪分析^[12];pH 值采用 PHS-3C 精密 pH 计测定;产气量采用刻度集气管通过排水取气法测得。总氨氮含量采用凯氏定氮仪和电位滴定计测定^[13]。游离氨浓度可由式(1)计算得到^[14]:

$$f_{\text{FAN}} = \frac{f_{\text{TAN}} \times 10^{\alpha}}{e^{\frac{6334}{(273+T)}} + 10^{\alpha}} \quad (1)$$

式中, f_{FAN} ——游离氨浓度,mg/L; f_{TAN} ——总氨氮浓度,mg/L; α ——pH 值; e ——自然常数, $e=2.71828$; T ——反应温度,℃。

2 结果与分析

2.1 日产气量

由于接种物取自正常运行的沼气发酵系统,微生物菌种较为丰富,且鸡粪中的粗蛋白易分解,因此厌氧发

醇能较快启动^[15]。由图 2 可知,厌氧发酵开始后的 5 d 内,产气量开始逐渐升高。与对照组相比,添加沸石的试验组日产气量较大,尤其在反应初期的 3~10 d,其中沸石添加量为 10% 的试验组最大日产气量达到 519 mL,相比对照组提高了 42.5%。整个发酵过程只出现一次明显的产气高峰,这可能是由于接种物比例较高。各代谢阶段无明显延滞期,这主要是因为接种物为中温发酵菌,且取自正常发酵的沼气发酵罐,微生物菌种较为丰富,代谢比较旺盛^[16]。添加沸石的试验组与对照组的产气峰值均出现在发酵第 4 天,沸石添加量为 2.5%、5.0%、10.0% 和对照组的最高日产气量分别为 433、445、519 和 364 mL。从总体水平来看,沸石添加量增加时,日产气量呈递增趋势。

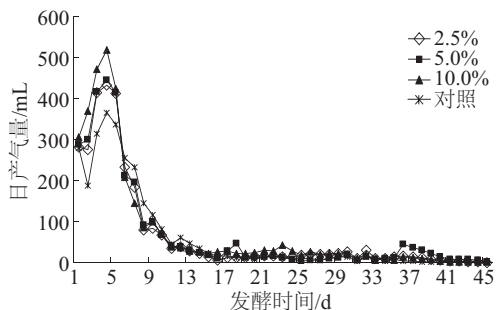


图2 沸石添加量对沼气日产气量的影响

Fig. 2 Effects of zeolites addition on daily biogas production

2.2 pH 值

图 3 为沸石添加量对 pH 值的影响。在厌氧消发酵的前期 5 d,各实验组的 pH 值有一个明显的下降过程,在发酵第 5 天时,添加沸石的实验组的 pH 值在 7.6~7.7 之间,略高于对照组的 7.4,这主要是由于沸石活性位上点的 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等二价或三价阳离子置换了一部分溶液中的 NH_4^+ 与 H^+ 等一价阳离子,起到一定的调节作用^[17]。随着厌氧发酵的进行,发酵液 pH 值趋于稳定,这是由于易降解的有机物利用完后,剩

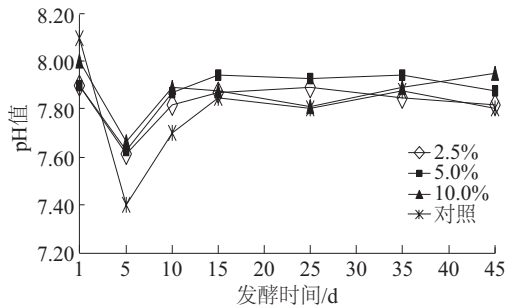


图3 沸石添加量对 pH 值的影响

Fig. 3 Effects of zeolites addition on pH values

余难降解的大分子物质降解速率下降,产酸减少^[18],同时产甲烷菌利用有机酸生成甲烷也会导致有机酸浓度降低^[19]。

2.3 甲烷含量

图 4 为沸石添加量对甲烷含量的影响。从图 4 可看出,在厌氧发酵的第 3~10 天,各试验组甲烷的体积分数差异不大,在发酵进行 7 d 后,甲烷体积分数基本稳定在约 69%。随着发酵的进行,添加沸石的实验组与对照组的甲烷含量出现较大差异,其中沸石添加量为 5.0% 的试验组在第 21 天时达到最高值 73.06%,而对照组为 68.20%。从发酵的第 25 天至发酵结束,添加沸石各试验组的甲烷体积分数均高于对照组。发酵结束时(第 45 天),沸石添加量 5.0% 的试验组的甲烷含量最高,达到 73.10%,相对于对照组提高了 11.30%,表明沸石对鸡粪厌氧发酵后期的产气品质有一定的改善作用。

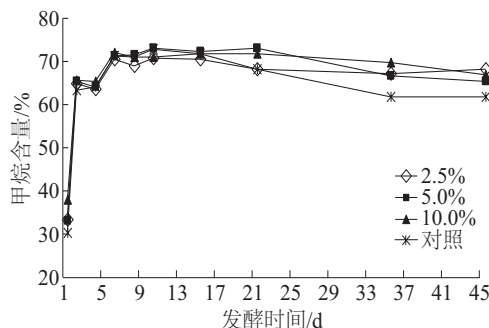


图4 沸石添加量对甲烷含量的影响

Fig. 4 Effects of zeolites addition on methane content

2.4 氨氮浓度

图 5 为沸石添加量对总氨氮浓度的影响。随着发酵反应的进行,各试验组发酵液中氨氮浓度也开始增加,反应前 10 天的增长速率较快,这主要是因为鸡粪中蛋白质分解后有 NH_4^+ 产生。从总体来看,添加沸石的试验组比对照组中的氨氮浓度低,发酵第 25 天时,发酵液中的 NH_4^+ 达到一个较高浓度,其中对照组为 2178 mg/L,沸石添加量 10% 试验组的氨氮浓度为 1535 mg/L。发酵结束时对照组的氨氮浓度为 2206 mg/L,沸石添加量 10.0% 试验组的氨氮浓度为 1492 mg/L,比对照组的氨氮浓度下降了 32.37%。唐登勇等^[10]研究表明,在一定范围内,随着沸石添加量的增加,氨氮去除率逐渐增大,但沸石对氨氮吸附效率的增幅较小。

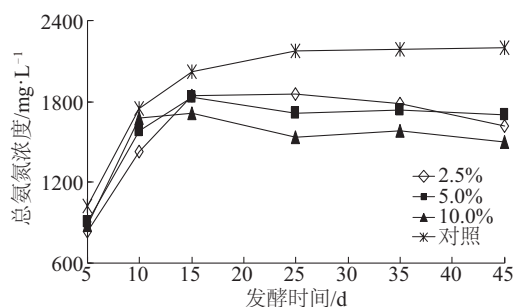


图5 沸石添加量对总氨氮浓度的影响

Fig. 5 Effects of zeolites addition on total ammonia concentration

图6为沸石添加量对游离氨的浓度的影响。随着发酵的进行,游离氨浓度呈逐渐递增的趋势,发酵第15天各处理(2.5%、5.0%、10.0%和对照组)的游离氨达到较高浓度,分别为147.54、171.05、139.37和155.12 mg/L;在随后的发酵过程中由于沸石的吸附作用及发酵液中pH值的变化,各处理的游离氨浓度呈不同程度的波动;发酵第25天时,各处理中沸石添加量10%的试验组的游离氨浓度最低,为107.97 mg/L,相比对照组降低了27.99%。发酵结束时沸石添加量2.5%、5.0%、10.0%的试验组的游离氨浓度分别为116.55、138.57和141.14 mg/L,相比对照组分别降低了23.27%、8.77%和7.71%,发酵结束时游离氨浓度并未随沸石添加量的增加而降低,这可能是由于,沸石添加量5.0%和10.0%的试验组的pH值较高,pH值会影响氨氮的解离平衡,当pH值升高时,溶液中的游离氨浓度随之升高。

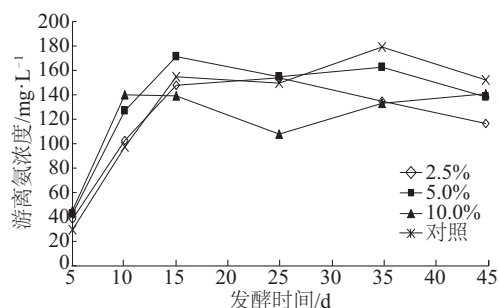


图6 沸石添加量对游离氨浓度的影响

Fig. 6 Effects of zeolites addition on free ammonia concentration

高浓度的氨氮会间接引起产甲烷菌细胞内pH值的改变,并导致维持微生物细胞正常生命活动所需的能量增加,使得一些关键酶促反应受到抑制。游离氨(NH_3)和铵离子(NH_4^+)是溶液中总氨氮(TAN)的主要存在形态。游离氨可自由透过细胞膜,进入细胞后打破

细胞内外质子平衡并造成钾的缺失,此外进入细胞的游离氨在细胞内也可转化为 NH_4^+ , NH_4^+ 在细胞内的积累也会改变细胞内pH值,从而对细胞产生毒害作用^[4]。沸石具有特殊的单晶体结构,其结构中形成的丰富空隙和孔道使其对于粒径小于其孔径的分子(NH_4^+)如有较高的选择吸附特性,因此沸石在发酵过程中能较好地吸附 NH_4^+ ,从而缓解鸡粪厌氧发酵过程中的氨抑制现象,与对照组相比,各试验组的沼气产量也都有不同程度的增加。

2.5 挥发性脂肪酸(VFA)

图7为沸石添加量对VFA的影响。VFA对厌氧发酵中体系的pH值以及产甲烷菌的活性有重要影响^[20]。由于鸡粪中蛋白质、脂肪等易水解有机物在水解酶和产酸菌的作用下快速分解,因此VFA在发酵初始的前5天有一个快速积累的过程,随着产甲烷菌开始分解利用乙酸、乳酸等物质,VFA开始逐渐被消耗^[21]。发酵第5天时,2.5%、5.0%以及对照组的VFA质量浓度分别为1701、2183、2060、1826 mg/L。此后VFA质量浓度逐渐降低,但与对照组相比,添加沸石试验组的VFA降解速率更快,尤其在发酵的前16天。随着反应的进行,VFA质量浓度最终稳定在300~600 mg/L之间。发酵进行20 d后,对照组的VFA质量浓度高于其他3个实验组,其主要原因,一是高氨氮浓度对产甲烷菌的活性产生了一定的抑制作用从而导致VFA的积累,二是部分有机物的持续水解^[22]。

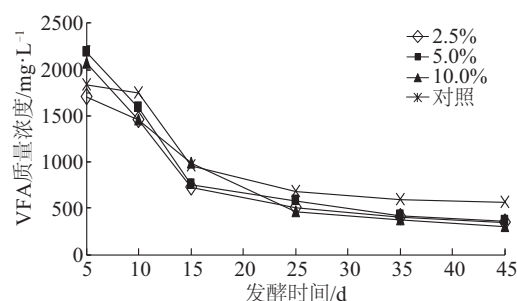


图7 沸石添加量对VFA的影响

Fig. 7 Effects of zeolites addition on VFA

2.6 总产气量

图8为沸石添加量对总产气量的影响。沸石添加量为2.5%、5.0%、10.0%的试验组以及对照组的总产气量分别为2984、3124、3340、2760 mL,添加沸石的试验组相对于对照组的总产气量分别提高了8.10%、13.19%、21.01%。沸石促进鸡粪发酵产气不仅体现在产气高峰期,在反应后期也有明显的促进作用。反应后

期发酵液中氨氮浓度逐渐升高,较高浓度的游离氨对产甲烷菌的活性产生抑制,而沸石对发酵液中的游离氨具有一定的吸附能力,因此在反应后期,添加沸石的试验组的产气量明显优于对照组。

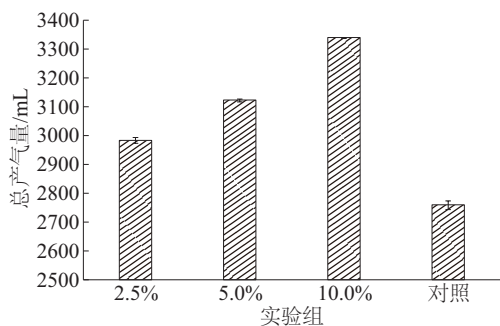


图8 沸石添加量对总产气量的影响

Fig. 8 Effect of zeolites addition on accumulation of biogas of anaerobic fermentation

2.7 累积沼气产率的动力学分析

本研究采用一级动力学模型^[23](式(2))、Transfer 模型^[24](式(3))、Cone 模型^[25](式(4))对鸡粪厌氧发酵的累积产气率进行动力学分析。

$$B=B_0[1-\exp(-kt)] \tag{2}$$

$$B=B_0\{1-\exp[-\mu_m(t-\lambda)/B_0]\} \tag{3}$$

表3 累积产气率的一级动力学模型分析

Table 3 Parameters of first-order kinetic model obtained from methane yield

沸石添加量/%	相关系数 R^2	水解速率常数 k/d^{-1}	累积沼气产率/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$		均方根误差 $RSME$
			预测值	实测值	
0.0	0.9812	0.1571	525.02	525.47	15.86
2.5	0.9507	0.1548	567.14	567.68	25.74
5.0	0.9422	0.1475	593.30	594.07	28.83
10.0	0.9594	0.1534	634.97	635.61	26.02

表4 累积产气率的 Transfer 模型动力学分析

Table 4 Parameters of transfer function model obtained from methane yield

沸石添加量/%	相关系数 R^2	最大沼气产率 $\mu_m/\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$	延滞期 λ/d	累积沼气产率/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$		均方根误差 $RSME$
				预测值	实测值	
0.0	0.9886	93.19	0.68	525.27	525.47	12.21
2.5	0.9499	90.64	0.17	567.23	567.68	25.65
5.0	0.9408	87.21	0.02	593.27	594.07	28.83
10.0	0.9585	96.40	0.06	634.93	635.61	26.01

$$B=\frac{B_0}{1+(kt)^{-n}} \tag{4}$$

式中, B —— t 时刻的累积产气率(以 VS 计), mL/g ; B_0 ——最终累积产气率(以 VS 计), mL/g ; k ——水解速率常数, d^{-1} ; t ——发酵时间, d ; μ_m ——最大沼气产率(以 VS 计), $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$; λ ——产气延滞期, d ; n ——形状系数。

表 3 为累积产气率的一级动力学模型分析。表 4 为累积产气率的 Transfer 模型动力学分析。表 5 为累积产气率的 Cone 模型动力学分析。一级动力学模型(表 3)和 Cone 模型(表 4)拟合结果表明,随着沸石添加量的增加,反应的水解速率常数 k 在 2 个模型中均无明显的单调递增或递减趋势; Transfer 模型分析表明,随着沸石添加量的增加,反应延滞期 λ 整体呈变短趋势,对照组延滞期为 0.68 d,而沸石加量 2.5%、5.0% 和 10.0% 的试验组分别为 0.17、0.02 和 0.06 d。各试验组的 μ_m 以沸石添加量为 10.0% 的试验组最高,为 $96.40 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$ (以 VS 计)。这 3 种模型均可较好地拟合试验数据(R^2 为 0.9408~0.9964)。其中 Cone 模型的相关系数 R^2 (0.9837~0.9964),最接近 1,并且均方根误差(6.81~15.13)相比于一级动力学模型和 Transfer 模型最小,这表明 Cone 模型与试验数据的拟合度最高,能更好地描述反应过程中的产气的延滞期,指数增长期以及稳定期^[26]。

表5 累积产气率的Cone模型动力学分析
Table 5 Parameters of Cone model obtained from methane yield

沸石添加量/%	相关系数 R^2	形状系数 n	水解速率常数 k/d^{-1}	累积沼气产率/ $mL\cdot g^{-1}$		均方根误差 $RSME$
				预测值	实测值	
0.0	0.9964	1.99	0.22	520.01	525.47	6.81
2.5	0.9837	1.61	0.24	555.73	567.68	14.63
5.0	0.9843	1.52	0.23	578.23	594.07	14.83
10.0	0.9857	1.57	0.24	621.35	635.61	15.13

3 结 论

1)随着沸石添加量的增加,沼气平均日产气量呈增加趋势,各处理的产气峰值都出现在第4天,其中日产气量最高的为沸石添加量为10%的试验组,达到519 mL。

2)发酵结束时沸石添加量为10%试验组的氨氮去除率为32.37%,总产气量最大,达到3340 mL,比对照组总产气量提高了21.01%。动力学模型分析表明,沸石添加量对反应水解速率常数 k 无明显影响。

3)随着沸石添加量的增加,反应的延滞期 μ_m 呈逐渐缩短的趋势,说明添加沸石对发酵反应进程有较好的促进作用。添加沸石可缓解鸡粪厌氧发酵后期的氨抑制,增加产气量。

[参考文献]

[1] 王晓娇,李轶冰,杨改河,等.牛粪、鸡粪和稻秆混合的沼气发酵特性与工艺优化[J].农业机械学报,2010,41(3):104-108.

WANG X J, LI Y B, YANG G H, et al. Fermentation and process optimization of mixed cow dung, chicken manure and rice straw for biogas production[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2010, 41(3): 104-108.

[2] 李文哲,徐名汉,李晶宇.畜禽养殖废弃物资源化利用技术发展分析[J].农业机械学报,2013,44(5):135-142.

LI W Z, XU M H, LI J Y. Prospect of resource utilization of animal faeces wastes [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2013, 44 (5): 135-142.

[3] RAJAGOPAL R, MASSÉ D I, SINGH G. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia[J]. Bioresource technology, 2013, 143

(17): 632-641.

[4] MULLER T, WALTER B, WIRTZ A, et al. Ammonium toxicity in bacteria[J]. Current microbiology, 2006, 52 (5): 400-406.

[5] 胡崇亮,张栋,戴翎翎.厌氧消化过程氨抑制研究进展[J].环境工程,2016,34(12):23-27.

HU C L, ZHANG D, DAI L L. Research progress of inhibitory effects of ammonia in an anaerobic digestion system[J]. Environmental engineering, 2016, 34(12): 23-27.

[6] 林建伟,詹艳慧,陆霞.锆改性沸石对水中磷酸盐和铵的吸附特性[J].中国环境科学,2012,32(11):2023-2031.

LIN J W, ZHAN Y H, LU X. Adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solution on zirconium modified zeolite [J]. China environmental science, 2012, 32(11): 2023-2031.

[7] 李圣品,刘菲,陈鸿汉,等.法库沸石对氨氮的吸附特性和阳离子交互过程[J].环境工程学报,2015,9(1):157-163.

LI S P, LIU F, CHEN H H, et al. Adsorption characters of ammonium by Faku zeolite and cation exchanges in ammonium removal process[J]. Chinese journal of environmental engineering, 2015, 9(1): 157-163.

[8] HO L, HO G. Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid[J]. Water research, 2012, 46(14): 4339.

[9] MONTALVO S, GUERRERO L, BORJA R, et al. Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: a review[J]. Applied clay science, 2012, 58 (1): 125-133.

[10] 唐登勇,郑正,林志荣,等.天然沸石吸附低浓度氨氮废水的研究[J].环境科学与技术,2010,33(12):

- 212-215.
- TANG D Y, ZHENG Z, LIN Z R, et al. Adsorption of ammonium-nitrogen from low concentration wastewater by natural zeolite[J]. Environmental science and technology, 2010, 33(12): 212-215.
- [11] 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: 211-281.
- [12] ZHANG Y Y. Determination of methane component in biogas by gas chromatography[J]. Environmental engineering, 2010, 28(3): 113-114.
- [13] NIE H, JACOBI H F, STRACH K, et al. Mono-fermentation of chicken manure: ammonia inhibition and recirculation of the digestate[J]. Bioresource technology, 2015, 178: 238-246.
- [14] FORD D L, CHURCHWELL R L, KACHTICK J W. Comprehensive analysis of nitrification of chemical processing wastewaters[J]. Water pollution control federation, 1980, 52(11): 2726-2746.
- [15] LIAO W, LIU Y, WEN Z Y, et al. Kinetic modeling of enzymatic hydrolysis of cellulose in differently pretreated fibers from dairy manure[J]. Biotechnology & bioengineering, 2008, 101(3): 441-451.
- [16] MYINT M, NIRMALAKHANDAN N, SPEECE R E. Anaerobic fermentation of cattle manure: modeling of hydrolysis and acidogenesis[J]. Water research, 2007, 41(2): 323-332.
- [17] 应一梅, 买文宁. 两相厌氧生物处理系统分析[J]. 工业用水与废水, 2003, 34(6): 58-60.
- YING Y M, MAI W N. An analysis of a two-phase anaerobic biological treatment system[J]. Industrial water & wastewater, 2003, 34(6): 58-60.
- [18] 边永欢, 靳薛凯, 冯素敏, 等. 天然沸石对氮肥工业废水的处理性能研究[J]. 河北工业科技, 2017, 34(1): 51-56.
- BIAN Y H, JIN X K, FENG S M, et al. Study on the characteristics of natural zeolites in treating nitrogenous fertilizer industry wastewater[J]. Hebei journal of industrial science & technology, 2017, 34(1): 51-56.
- [19] 王阳, 林聪, 侯雨, 等. 吸附型添加剂对玉米秸秆厌氧消化的影响[J]. 中国沼气, 2011, 29(6): 3-6.
- WANG Y, LIN C, HOU Y, et al. Effect of adsorption-type additives on anaerobic digestion of cornstalk[J]. China biogas, 2011, 29(6): 3-6.
- [20] BUYUKKAMACI N, FILIBELI A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor[J]. Process biochemistry, 2004, 39(11): 1491-1494.
- [21] 吴晋锴, 孙辰, 刘荣厚. 氨处理时间对小麦秸秆厌氧发酵产沼气的影响[J]. 太阳能学报, 2013, 34(9): 1547-1550.
- WU J K, SUN C, LIU R H. Effect of urea treatment time on anaerobic fermentation of wheat straw for biogas production[J]. Acta energiae solaris sinica, 2013, 34(9): 1547-1550.
- [22] 杜连柱, 梁军锋, 杨鹏, 等. 猪粪固体含量对厌氧消化产气性能影响及动力学分析[J]. 农业工程学报, 2014, 30(24): 246-251.
- DU L Z, LIANG J F, YANG P, et al. Influence of total solid content on anaerobic digestion of swine manure and kinetic analysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(24): 246-251.
- [23] FERNÁNDEZ J, PÉREZ M, ROMERO L I. Kinetics of mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: influence of initial total solid concentration[J]. Bioresource technology, 2010, 101(16): 6322-6328.
- [24] DONOSOBRAVO A, PÉREZELVIRA S I, FDZPOLANCO F. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests: evaluation of pretreatment processes[J]. Chemical engineering journal, 2010, 160(2): 607-614.
- [25] ELMASHAD H M. Kinetics of methane production from the codigestion of switchgrass and *Spirulina platensis* algae[J]. Bioresource technology, 2013, 132(3): 305-312.
- [26] LI K, LIU R H, SUN C. Comparison of anaerobic digestion characteristics and kinetics of four livestock manures with different substrate concentrations[J]. Bioresource technology, 2015, 198: 133-140.

EFFECTS OF ZEOLITE ADDITION ON CHICKEN MANURE ANAEROBIC DIGESTION PERFORMANCE

Cui Shaofeng, Li Kun, Liu Ronghou, Ma Ruijie, Yu Qiong

(Biomass Energy Engineering Research Centre, School of Agriculture and Biology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: To remove the ammonia inhibition in the processes of chicken manure anaerobic digestion (AD), different doses of zeolites (2.5%, 5.0%, 10.0%, 0%; on working volume basis) were added to the biochemical methane potential (BMP) system of chicken manure. The effects of zeolites on AD performance at $(35 \pm 1)^\circ\text{C}$ were investigated. The results show that the total yield of biogas reaches maximum (3340 mL) when the dose of zeolite is 10%. At the 21st day, the experimental group with 5% zeolite obtains the maximum CH_4 content of 73.06%, which is 4.86% higher than that of the control. Three classical kinetic models including first-order kinetics, Transfer function model and Cone model are chosen to describe the methane production kinetics from the chicken manure. Among them, the Cone model (R^2 : 0.9837-0.9964) fits the experimental data best.

Keywords: anaerobic digestion; zeolite; kinetics; ammonia inhibition; chicken manure; biogas