



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.202101074

中图分类号 X712

文献标识码 A

熊荣波, 孟艳, 李屹, 等. 高含固率菜籽饼与牛粪-羊粪混合厌氧发酵产沼气特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2427-2435.
XIONG Rongbo, MENG Yan, LI Yi, et al. Biogas production characteristics of mixed anaerobic fermentation of rapeseed cake with high solid content and cow dung-sheep manure[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2427-2435.

高含固率菜籽饼与牛粪-羊粪混合厌氧发酵产沼 气特性

熊荣波, 孟艳, 李屹, 陈来生, 杜中平, 钟启文, 韩睿*

青海大学农林科学院, 青海省蔬菜遗传与生理重点实验室, 西宁 810016

第一作者: 熊荣波(1997—), 男, 硕士研究生。研究方向: 农业资源利用。E-mail: 782161031@qq.com

*通信作者: 韩睿(1983—), 女, 博士, 副研究员。研究方向: 农业资源利用与环境微生物。E-mail: hanrui11473@163.com

摘要 为充分利用菜籽饼和牛羊粪等固体废物资源并提高其产沼气性能, 以农用沼气池为发酵装置, 研究了高含固率菜籽饼和牛粪-羊粪 10 个不同配比(以干物质计)混合厌氧发酵 40 d 的产沼气特性。结果表明, 各混合处理的整个发酵过程运行良好, 厌氧消化运行情况稳定。其中, 菜籽饼与羊粪干物质配比为 2:1 时具有较高的产气潜力, 累积产气量最大, 达到 $122.92 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ 。同时, 菜籽饼与羊粪混合发酵的产气效果要优于与牛粪混合的效果。修正的 Gompertz 模型显示, 各处理能较好地拟合产沼气过程。其中, 最大产沼气量(P_m)和最大产气速率(R_m)随菜籽饼添加量的增加而增大, 产气滞留时间(λ)则随菜籽饼添加量的增加而降低。本研究结果可为菜籽饼和畜禽粪便的资源化利用提供参考。

关键词 厌氧发酵产沼气; 农业废弃物; 菜籽饼; 畜禽粪便资源化

菜籽饼是油菜籽经压榨制油后得到的副产物, 含有丰富的蛋白质、氨基酸以及其他营养物质, 是一种可资源化利用的农业固废^[1-2]。我国作为世界上油菜种植面积最大的国家, 菜籽饼产量巨大, 近年来每年产量均在 $500 \times 10^4 \text{ t}$ 以上^[3]。若不对其进行充分利用, 不仅会造成资源浪费, 还会增加固体废物处置压力。随着油菜产业的快速发展, 菜籽饼的资源化利用尤为重要。与此同时, 据不完全统计, 我国每年畜禽粪污的产量在 $38 \times 10^8 \text{ t}$ 以上, 但有效利用率却不到 50%; 大量粪便的随意堆放和低效处理, 亦给环境造成了较大污染^[4]。现阶段, 在农业废弃物资源化利用方法中, 厌氧发酵产沼气是一条清洁高效的途径, 不仅可以实现废弃物的资源化利用、减轻环境污染, 还可作为农村生活用能; 同时, 还能产出有机肥, 从而促进生态农业发展^[5-6]。

目前, 对菜籽饼的利用主要集中在作为动物饲料添加剂^[7-9]和肥料^[10-11]等的研究上, 而将其作为原料进行厌氧发酵的研究鲜见报道。菜籽饼富含蛋白质等有机物质(粗蛋白含量 30%~38%), 是较理想的产沼气原料。近年来, 高含固率($\geq 10\%$)厌氧发酵因能有效解决低含固率($< 10\%$)发酵存在的需水量大、沼液排放量大及耗能大等问题, 已成为该领域中试实验及大规模推广研究的热点^[12-14]。有研究表明, 在作物废弃物类原料中添加牲畜粪便进行共发酵具有诸多优点, 不仅能平衡

收稿日期: 2021-01-12; 录用日期: 2021-04-29

基金项目: 青海省应用基础研究计划项目(2019-ZJ-7052); 青海省科技成果转化专项(2019-NK-116); 中央引导地方科技发展专项资金计划项目(2021ZY020); 青海省重点研发与转化项目(2019-NK-110); 青海省科技厅重点实验室项目(2020-ZJ-Y02)

发酵原料的营养成分、改善单一原料发酵消化效率不高的问题、提高沼气产量；还可以促进种、养殖业的协调发展和生物质资源的循环利用，对实现农业可持续发展具有重要意义^[15-17]。但目前还未见高含固率菜籽饼与牲畜粪便不同配比混合厌氧发酵的报道。因此，本研究以农用沼气池为发酵装置，分析高含固率菜籽饼和牛粪-羊粪不同配比混合厌氧发酵产沼气的特性；并采用修正的 Gompertz 模型对各处理沼气产生过程进行动力学分析，以期菜籽饼等农业废弃物资源的再利用及高含固率厌氧发酵技术的推广和使用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

菜籽饼取自青海省湟中县多巴镇农贸市场，粉碎至 30 mm 以下粒度备用。牛粪和羊粪来自青海省贵南县过马营牧场。接种物取自青海省某以羊粪为原料发酵的农用沼气池。发酵原料和接种物的特性见表 1。

表 1 原料和接种物的理化性质
Table 1 Physical and chemical properties of raw materials and inoculums

供试样品	pH	TS/%	VS/%	N/%	C/%	C/N	木质素/%	纤维素/%	半纤维素/%	粗蛋白/%
菜籽饼	6.34±0.1	92.35±0.3	84.88±0.2	4.88±0.6	45.3±0.5	9.28	10.91±0.6	3.37±0.1	3.35±0.1	30.5±0.6
羊粪	7.87±0	38.48±0	30.07±0.1	1.86±0.2	38.24±0.4	20.56	33.73±0.4	14.50±0.3	9.81±0.5	11.63±0.2
牛粪	7.73±0.1	36.83±0.1	29.41±0.1	1.41±0.2	37.25±0.7	26.42	35.77±0.3	18.3±0.2	11.10±0.2	8.81±0.2
接种物	7.31±0.1	2.37±0.1	1.28±0.2	2.35±0.3	27.41±0.9	11.66	ND	ND	ND	ND

注：ND表示未测定。

1.2 实验装置

本实验采用青海省某公司的农用沼气池 (36°3'11"N、101°19'36"E) 为发酵装置。所有沼气池构造统一，为地下水压式球形沼气池，容积 8 m³，装料量 5 m³ 左右。每个沼气池外接沼气流量表，记录沼气产气情况；每个沼气池外接 RC-4 温度记录仪，设置每 2 h 自动记录 1 次发酵温度数据。

1.3 实验方法

将菜籽饼、羊粪和牛粪共做 10 个配比处理 (以干物质计)：纯菜籽饼 (T₁)、纯羊粪 (T₂)、纯牛粪 (T₃)、菜籽饼与羊粪 1:1 (T₄)、菜籽饼与羊粪 1:2 (T₅)、菜籽饼与羊粪 1:3 (T₆)、菜籽饼与羊粪 1:4 (T₇)、菜籽饼与羊粪 2:1 (T₈)、菜籽饼与牛粪 1:3 (T₉) 及菜籽饼与羊牛粪 1:1.5:1.5 (T₁₀)。设定每组的总干物质相同，含固率调节至 16%，每组实验设置 2 个平行。各处理分别将不同原料用一定量的沼液 (调节含水率为 70%) 搅拌均匀后，覆盖塑料薄膜堆沤 5 d，堆沤过程中每天搅拌；并用 1 500 kg 接种物 (接种量为 30%) 混匀后填入沼气池，再分别补充沼液添加到 5 m³。各处理原料具体添加量见表 2。自填入沼气池第 2 天起，每天定时记录沼气流流量，同时每 3 d 用自制的取样器从沼气池水压间采集 1 次发酵液，用于理化性质测定。前期研究表明，青海

表 2 原料添加量
Table 2 Raw material addition kg

处理组	菜籽饼	羊粪	牛粪
T ₁	827.77	0	0
T ₂	0	1 986.62	0
T ₃	0	0	2 075.61
T ₄	413.89	993.31	0
T ₅	275.92	1 324.41	0
T ₆	206.94	1 489.96	0
T ₇	165.55	1 589.29	0
T ₈	551.85	662.21	0
T ₉	206.94	0	1 556.71
T ₁₀	206.94	744.98	778.36

注：添加量为鲜质量。

农用沼气池8月上中旬到9月中旬发酵温度最高,为15℃左右;此时沼气产量最大,且该时期发酵温度的前后温差不超1.5℃^[18]。本实验自2020年8月3日开始,9月11日结束,共计40d;各处理组发酵温度范围为15.2~17.8℃,自稳定后发酵前后温差为0.9~1.3℃,基本保证了沼气池发酵温度的恒定。

1.4 分析方法

总固体(TS)和挥发性固体(VS)采用烘干法,其中,总固体于烘箱105℃烘24h,挥发性固体于马弗炉550℃灼烧3h^[19];氨氮含量测定采用苯酚次氯酸钠比色法^[20];挥发性脂肪酸(VFA)浓度测定采用分光光度法^[21];pH用pH计(pHS-2F)检测;碱度含量用电位滴定仪(ZDJ-4A)测定;总碳和总氮含量用元素分析仪检测^[22];木质素、纤维素和半纤维素含量检测采用木质纤维素仪测定^[23];粗蛋白用凯氏定氮法^[24]测定。

1.5 动力学分析

对菜籽饼与羊-牛粪混合发酵产沼气过程进行动力学分析,采用目前被认为最适于描述产沼气潜力的动力学模型修正的Gompertz方程(式(1))对累积产沼气量进行拟合^[25]。

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

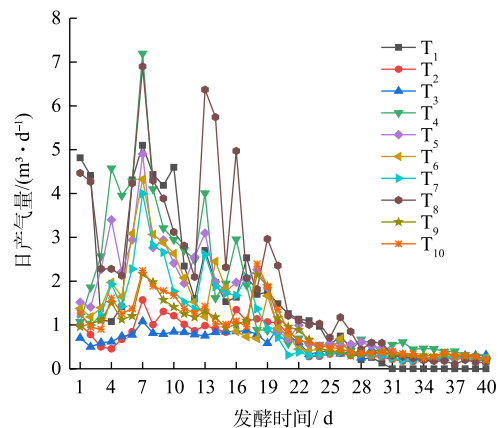
式中: P 为 t 时刻对应的累积VS产沼气量, $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$; P_m 为最大VS产沼气量, $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$; R_m 为最大VS产气速率, $\text{m}^3 \cdot (\text{t} \cdot \text{d})^{-1}$; λ 为产气滞留时间,d; t 为发酵时间,d; e 为 $\exp(1)=2.7183$ 。根据模型拟合结果推算发酵过程中最大VS产气速率 R_m 和产气滞留时间 λ 。

2 结果与讨论

2.1 不同处理组日产气量及累积产气量的变化

不同处理组日产气量及累积产气量变化情况见图1。由图1可知,40d内各处理组日产沼气量出现2~3个高峰,集中在7~20d;前20d维持在较高水平,随后逐渐下降。混合发酵各处理组在第7天出现最大峰值,且均高于纯羊粪和纯牛粪发酵。其中,菜籽饼与羊粪2:1组与菜籽饼与羊粪1:1组最高,分别达到了6.897和7.193 m^3 。第7天后,各处理波动较大,纯菜籽饼组、菜籽饼与羊粪1:1组和菜籽饼与羊粪2:1组均出现了第2和第3个产气高峰,高于其他处理组,最高日产气量分别为4.6、4.01和5.74 m^3 。纯菜籽饼组发酵在30d内完成消化过程。

由图2可知,除纯菜籽饼组发酵外的9个处理组的累积产气量在前20d均呈明显上升趋势,之后上升趋势逐渐变缓。在40d内,纯菜籽饼组发酵积累产气量较大,为87.58 $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$,且最早完成消化过程。菜籽饼与羊粪1:1组和菜籽饼与羊粪2:1组积累产气量更大。其中,菜籽饼与羊粪2:1组最大,达到了122.92 $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$;40d内纯羊粪组、纯牛粪组及菜籽饼与牛粪1:3组积累产气量较低,分别为42.66、37.12和55.76 $\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$;菜籽饼与羊粪2:1组分别是3个较低配比的2.88、3.31和2.2倍。各混合处理组中,积累产气量随着菜籽饼添加量的增加



注: T_1 为纯菜籽饼; T_2 为纯羊粪; T_3 为纯牛粪; T_4 为菜籽饼与羊粪1:1; T_5 为菜籽饼与羊粪1:2; T_6 为菜籽饼与羊粪1:3; T_7 为菜籽饼与羊粪1:4; T_8 为菜籽饼与羊粪2:1; T_9 为菜籽饼与牛粪1:3; T_{10} 为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图1 不同配比菜籽饼与牛羊粪日产沼气量

Fig. 1 Daily biogas production of mixture of rapeseed cake and cow dung-sheep manure

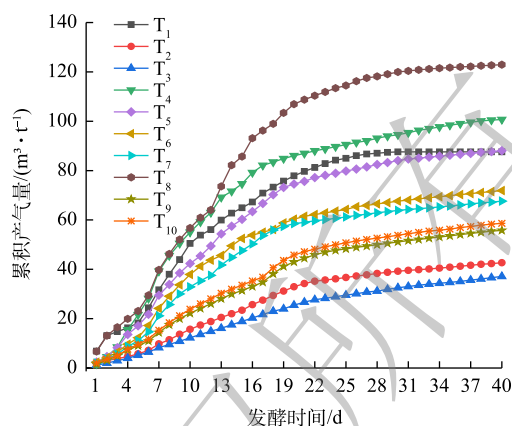
而逐渐增加,当菜籽饼与羊粪干物质质量配比为2:1时,发酵物料具有较高的潜力,相比其他处理更适宜。这说明,相较于单一原料发酵组,菜籽饼与羊粪混合发酵的组合产气效果更好,产气持续时间更长。该结果与文献报道的研究结果一致^[26-27]。另外,菜籽饼与羊粪混合发酵的产气效果要优于菜籽饼与牛粪混合。这可能是由于,菜籽饼与羊粪混合发酵后,更易于被微生物分解利用^[28]。

2.2 发酵过程中VFA、碱度、氨氮及pH的变化

VFA、碱度、氨氮及pH是评价厌氧发酵效果的重要指标,能够反映发酵系统的稳定性和厌氧消化的运行效果。一般来说,VFA过度累积、碱度过低、氨氮质量浓度过高和pH过低等均可能导致发酵系统的崩溃^[29-30]。

VFA是有机质经过水解和酸化形成的主要产物,是影响厌氧消化的主要因素之一^[31-33]。当厌氧发酵酸化阶段产生的VFA含量大于 $4\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,会造成系统中pH的降低,形成的酸性环境会抑制产甲烷菌的活性,最终容易造成反应过程的崩溃^[34]。由图3可见,在第1~4天,各处理VFA质量浓度都呈上升趋势,并在第4天达到峰值。这说明,产酸菌能够在前4d迅速启动。在40d内,纯菜籽饼组发酵VFA含量波动较大,前4d均高于其他处理组,且VFA质量浓度大于 $4\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这说明,该时段体系内的产酸菌的产酸速率高于产甲烷菌利用酸的速率,从而导致VFA的大量累积。第4天后,纯菜籽饼发酵VFA质量浓度迅速下降,7~22d趋于平稳。这说明,此时段菜籽饼发酵体系内产甲烷菌活性较高,能正常利用体系产生的酸。22d后,纯菜籽饼发酵的VFA质量浓度急剧上升并一直维持在较高水平。这说明,该时期菜籽饼正在逐渐完成厌氧消化过程,而产酸菌还在正常代谢,导致VFA的过度累积。对于其他9个处理组,纯粪便发酵的VFA质量浓度40d内相对较低,而各混合处理整个过程变化较为平稳,且均小于 $4\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,说明这9个处理体系内的产酸和耗酸趋于平衡,未造成酸抑制。

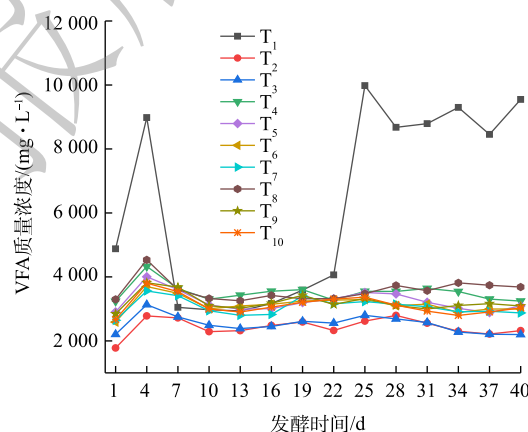
碱度是判断厌氧发酵系统缓冲能力的重要指标^[35]。VFA与碱度的比值可以反映厌氧发酵系统的稳定性,若比值高于0.8,厌氧消化过程可能会受到抑制^[36-38]。由图4可知,发酵40d内,10个处理组的碱度整体均呈下降趋势。其中,纯菜籽饼组发酵碱度最小,整体下降较大,且多数时期内其VFA与碱度比值均高于0.8。这说明,菜籽饼单独发酵时系统并不稳定。其余9个处理组40d内VFA与碱度比值均低于0.8,说明纯粪便发酵组和各混合处理组厌氧发酵进程良好。



注: T_1 为纯菜籽饼; T_2 为纯羊粪; T_3 为纯牛粪; T_4 为菜籽饼与羊粪1:1; T_5 为菜籽饼与羊粪1:2; T_6 为菜籽饼与羊粪1:3; T_7 为菜籽饼与羊粪1:4; T_8 为菜籽饼与羊粪2:1; T_9 为菜籽饼与牛粪1:3; T_{10} 为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图2 不同配比菜籽饼与牛羊粪累积沼气产量

Fig. 2 Cumulative biogas production of mixture of rapeseed cake and cow dung-sheep manure



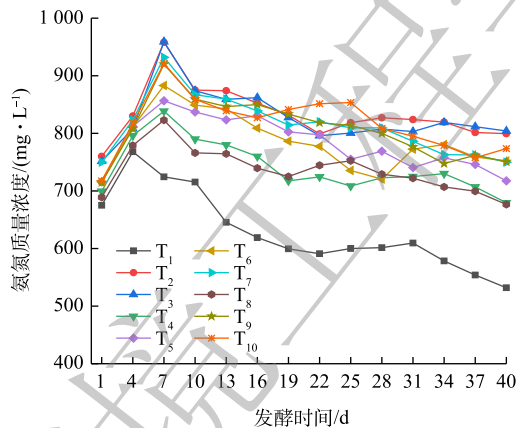
注: T_1 为纯菜籽饼; T_2 为纯羊粪; T_3 为纯牛粪; T_4 为菜籽饼与羊粪1:1; T_5 为菜籽饼与羊粪1:2; T_6 为菜籽饼与羊粪1:3; T_7 为菜籽饼与羊粪1:4; T_8 为菜籽饼与羊粪2:1; T_9 为菜籽饼与牛粪1:3; T_{10} 为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图3 不同处理发酵过程中VFA质量浓度的变化情况

Fig. 3 Changes of VFA concentration during different fermentation processes

氨氮是厌氧微生物生长必要的营养物质之一, 适量的氨氮质量浓度有助于提高产甲烷菌的活性^[39]; 当氨氮质量浓度高于 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 厌氧发酵系统可能会受到抑制^[40]。由图 5 可知, 40 d 内各处理组发酵液中的氨氮质量浓度均呈先升高后降低的变化趋势。其中, 纯粪便发酵组在整个过程中的氨氮质量浓度均高于其他处理, 最高值可达到 $959 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 在发酵过程中容易出现氨抑制现象; 纯菜籽饼组、菜籽饼与羊粪 1:1 组和菜籽饼与羊粪 2:1 组这 3 个处理组 40 d 内氨氮质量浓度均低于 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 未形成氨抑制。其余 5 个混合处理组均在发酵前中、期高于 $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 但随着发酵的进行, 氨氮质量浓度逐渐降低, 发酵体系基本不受氨氮干扰。

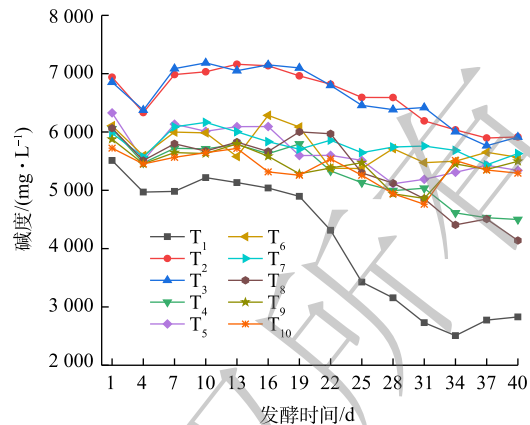
pH 是影响厌氧消化进程的主要因素之一。产甲烷菌在 pH 为 6.0~8.0 均可生长, 其产气的最佳 pH 为 6.5~7.5^[41]; 如果 pH 过低可能导致发酵系统的崩溃^[42]。如图 6 所示, 在 40 d 内, 纯菜籽饼组发酵的 pH 总体偏低, 为 5.5~6.3; 纯粪便发酵组 pH 相对较高, 为 7.3~7.8; 而混合发酵组介于二者间, 为 6.5~7.3。经榨油后形成的菜籽饼仍含有部分油脂, 其在发酵过程中会降解, 从而造成中间代谢产物长链脂肪酸的积累, 最终导致 pH 降低^[43-44]。但是, 当菜籽饼与粪便混合后, 营养元素得到了平衡, 使得发酵液中 pH 和脂肪酸都趋于合理。同时, 脂类物质仍具有较高的产甲烷潜能^[45-47], 从而导致纯菜籽饼组发酵的累积产气量较高。



注: T₁为纯菜籽饼; T₂为纯羊粪; T₃为纯牛粪; T₄为菜籽饼与羊粪1:1; T₅为菜籽饼与羊粪1:2; T₆为菜籽饼与羊粪1:3; T₇为菜籽饼与羊粪1:4; T₈为菜籽饼与羊粪2:1; T₉为菜籽饼与牛粪1:3; T₁₀为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

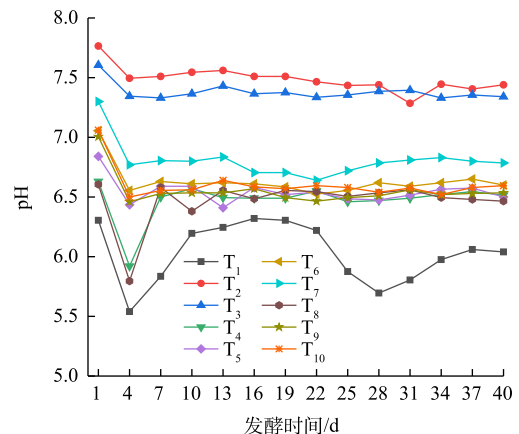
图 5 不同处理发酵过程中氨氮质量浓度的变化情况
Fig. 5 Changes of ammonia nitrogen during different fermentation processes

综合以上结果分析可知, 厌氧发酵是蛋白质、脂类物质和木质纤维素间相互协调、相互制约的代谢过程; 原料的种类和数量对厌氧发酵的有机质降解过程、原料利用效率和沼气产率都起着决定性作用。一般来说, 蛋白质和脂类等物质含量越高, 产气潜力越大; 灰分和木质纤维素类物



注: T₁为纯菜籽饼; T₂为纯羊粪; T₃为纯牛粪; T₄为菜籽饼与羊粪1:1; T₅为菜籽饼与羊粪1:2; T₆为菜籽饼与羊粪1:3; T₇为菜籽饼与羊粪1:4; T₈为菜籽饼与羊粪2:1; T₉为菜籽饼与牛粪1:3; T₁₀为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图 4 不同处理发酵过程中碱度的变化情况
Fig. 4 Changes of alkalinity during different fermentation processes



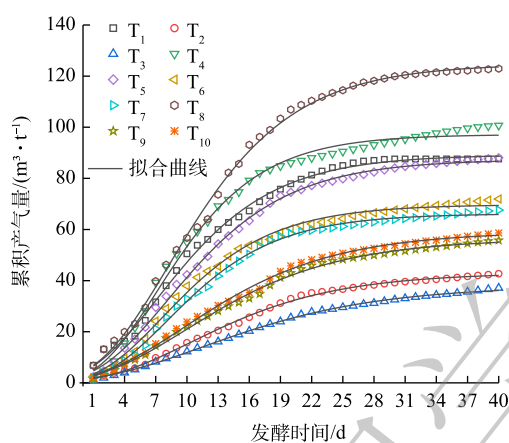
注: T₁为纯菜籽饼; T₂为纯羊粪; T₃为纯牛粪; T₄为菜籽饼与羊粪1:1; T₅为菜籽饼与羊粪1:2; T₆为菜籽饼与羊粪1:3; T₇为菜籽饼与羊粪1:4; T₈为菜籽饼与羊粪2:1; T₉为菜籽饼与牛粪1:3; T₁₀为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图 6 不同处理发酵过程中 pH 的变化情况
Fig. 6 Changes of pH during different fermentation processes

质量越高,产气潜力越小^[48]。菜籽饼蛋白质含量高,并含有一定的油脂,而且其灰分和木质纤维素含量较低,故其作为沼气发酵原料的优势较为明显。在本实验中,纯菜籽饼发酵比同干物质质量纯粪便发酵的累积产气量大,但系统会存在 pH 偏低和后期 VFA 累积的现象;但当菜籽饼与牛羊粪混合后,发酵液的各项指标趋于正常,发酵系统较为稳定。

2.3 产沼气过程的动力学分析

不同配比原料发酵累积产气量与修正的 Gompertz 方程拟合曲线如图 7 所示。表 3 显示了拟合得到的最大产沼气量、最大产气速率、产气滞留时间和决定系数等关键参数。由表 3 可知,各处理均能较好地拟合发酵产沼气过程。其中,菜籽饼与羊粪 2:1 配比处理组的最大产沼气量和最大产气速率最大,分别为 $124.741 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ 和 $6.766 \text{ m}^3 \cdot (\text{t} \cdot \text{d})^{-1}$ 。各处理组的最大产沼气量和最大产气速率随菜籽饼添加量的增加而增大。这说明,混合发酵能增加产沼气的协同作用,有助于提高物料的产气速率,最终提高沼气的产量。同时,各处理组产气滞留时间随菜籽饼添加量的增加而降低。这说明,菜籽饼容易降解,且混合发酵之后反应更迅速,体系也更稳定。



注: T₁为纯菜籽饼; T₂为纯羊粪; T₃为纯牛粪; T₄为菜籽饼与羊粪1:1; T₅为菜籽饼与羊粪1:2; T₆为菜籽饼与羊粪1:3; T₇为菜籽饼与羊粪1:4; T₈为菜籽饼与羊粪2:1; T₉为菜籽饼与牛粪1:3; T₁₀为菜籽饼与羊、牛粪1:1.5:1.5。

图 7 实测累积产沼气量及拟合曲线

Fig. 7 Curves of measured cumulated biogas production and fitted gas production

表 3 不同处理产沼气修正的 Gompertz 模型的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of modified Gompertz model for biogas production from different treatments

处理组	$P/(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	$P_m/(\text{m}^3 \cdot \text{t}^{-1})$	$R_m/(\text{m}^3 \cdot (\text{t} \cdot \text{d})^{-1})$	λ/d	R^2
T ₁	87.584	89.233	5.134	0.729	0.997
T ₂	42.663	43.081	1.981	2.362	0.999
T ₃	37.121	38.061	1.452	2.421	0.999
T ₄	100.696	97.183	6.327	1.467	0.994
T ₅	88.068	87.398	4.854	1.474	0.998
T ₆	71.914	69.745	4.231	1.596	0.996
T ₇	67.614	66.187	4.057	2.108	0.998
T ₈	122.921	124.742	6.766	1.455	0.998
T ₉	55.760	56.451	2.505	1.618	0.997
T ₁₀	58.630	59.203	2.657	1.545	0.998

3 结论

1) 在菜籽饼和牛粪-羊粪的 10 个不同配比组中,各混合处理组 40 d 内发酵过程运行良好,由此可知混合发酵可以提高厌氧消化运行效果;菜籽饼与羊粪 2:1 配比组的累积产气量最大,达到了 $122.92 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$;而且,菜籽饼与羊粪混合发酵的产气效果要优于菜籽饼与牛粪混合的效果。

2) 修正的 Gompertz 模型能够较好地拟合产沼气过程。菜籽饼与羊粪 2:1 配比组的 P_m 和 R_m 值最大,分别为 $124.741 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$ 和 $6.766 \text{ m}^3 \cdot (\text{t} \cdot \text{d})^{-1}$; P_m 和 R_m 随菜籽饼添加量的增加而增大, λ 则相反。

参考文献

- [1] PIOTR K, DANIEL K, KRZYSZTOF L, et al. The effect of hydrothermally processed soybean and rapeseed-based diets on performance, meat and carcass quality characteristics in growing-finishing pigs[J]. *Annals of Animal Science*, 2019, 19(4): 1083-1097.
- [2] SMETS K, ADRIAENSENS P, REGGERS G, et al. Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield

- and the characteristics of the pyrolysis liquid[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 90(2): 118-127.
- [3] 祝红蕾, 储大勇, 刘华. 菜籽饼粕有机肥的应用[J]. *安徽化工*, 2013, 39(5): 13-14.
- [4] 王铁灵. 畜禽养殖污染的有效治理策略[J]. *中国畜牧业*, 2016(21): 38-40.
- [5] WANG S N, YUAN R F, LIU C C, et al. Effect of Fe^{2+} adding period on the biogas production and microbial community distribution during the dry anaerobic digestion process[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136: 234-241.
- [6] ZHAI S M, LI M, XIONG Y H, et al. Dual resource utilization for tannery sludge: Effects of sludge biochars (BCs) on volatile fatty acids (VFAs) production from sludge anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 316: 123903.
- [7] DRAŽBO A, KOZŁOWSKI K, OGNIK K, et al. The effect of raw and fermented rapeseed cake on growth performance, carcass traits, and breast meat quality in turkey[J]. *Poultry Science*, 2019, 98(11): 6161-6169.
- [8] HANG L, ZHANG K Y, FRALEY G S, et al. High vitamin levels ameliorate negative effect of rapeseed meal in meat ducks by improving antioxidant activity[J]. *Poultry Science*, 2019, 98(10): 4622-4631.
- [9] WANG Y, LIU J, WEI F, et al. Improvement of the nutritional value, sensory properties and bioavailability of rapeseed meal fermented with mixed microorganisms[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 112: 108238.
- [10] 余小芬, 杨树明, 邹炳礼, 等. 菜籽油枯有机无机复混肥对烤烟产质量及养分利用率的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57(6): 1564-1574.
- [11] 李司童, 毛凯伦, 郑璞帆, 等. 生物炭与菜籽饼配施对土壤养分及烟叶产质量的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2017(4): 37-43.
- [12] 马旭光, 江滔, 唐琼, 杨娟. 牛粪添加量对油菜秆半固态发酵产甲烷特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(S2): 323-330.
- [13] 刘杨, 闫志英, 姬高升, 等. 水稻秸秆序批式干发酵产沼气中试及其动力学研究[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(23): 221-226.
- [14] CUI Z F, SHI J, LI Y B. Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(20): 9432-9437.
- [15] LV Z, FENG L, SHAO L, et al. The effect of digested manure on biogas productivity and microstructure evolution of corn stalks in anaerobic cofermentation[J]. *BioMed Research International*, 2018(2018): 5214369.
- [16] ZHAO Y B, SUN F R, YU J D, et al. Co-digestion of oat straw and cow manure during anaerobic digestion: Stimulative and inhibitory effects on fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 269: 143-152.
- [17] AWORANTI O A, AGARRY S E, OGUNLEYE O O. Biomethanization of the mixture of cattle manure, pig manure and poultry manure in co-digestion with waste peels of pineapple fruit and content of chicken-gizzard - Part II: Optimization of process[J]. *The Open Biotechnology Journal*, 2017, 11: 54-71.
- [18] 韩睿, 朱德锐, 陈来生. 青海户用沼气池料液温度变化特征及对产气的影响[J]. *中国沼气*, 2016, 34(6): 95-100.
- [19] 赵玲, 李森, 王聪, 等. 不同预处理对秸秆木质纤维组分特性的影响[J]. *沈阳农业大学学报*, 2017, 48(2): 244-249.
- [20] 詹晓燕, 刘臣辉, 范海燕, 等. 水体中氨氮测定方法的比较: 纳氏试剂光度法、靛酚蓝比色法[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(11): 132-134.
- [21] 谢海婷. 氯离子对厌氧处理废水中蒸馏法测定VFA的影响[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [22] OTERO M, LOBATO A, CUETOS M J, et al. Digestion of cattle manure: thermogravimetric kinetic analysis for the evaluation of organic matter conversion[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3404-3410.
- [23] 王金主, 王元秀, 李峰, 等. 玉米秸秆中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. *山东食品发酵*, 2010(3): 44-47.
- [24] 雷红. 凯氏定氮法消化实验方法的改进[J]. *科技创新与应用*, 2013(34): 22.
- [25] HU Z H, YU H Q. Anaerobic digestion of cattail by rumen cultures[J]. *Waste Management*, 2006, 26(11): 1222-1228.
- [26] 马旭光, 江滔, 唐琼, 等. 油菜秸秆和鸡粪比例及含固率对其发酵产甲烷特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(12): 236-244.

- [27] 罗娟, 赵立欣, 姚宗路, 等. NaOH预处理甘蔗叶与猪粪-牛粪混合厌氧消化工艺参数优化[J]. 农业工程学报, 2019, 35(5): 212-218.
- [28] 周丹丹. 混合原料批次恒温厌氧发酵动力学过程研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [29] WEI S Z, GUO Y F. Comparative study of reactor performance and microbial community in psychrophilic and mesophilic biogas digesters under solid state condition[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2018, 125(5): 543-551.
- [30] LIN J, ZUO J, GAN L, et al. Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(8): 1403-1408.
- [31] ADRIE V, SERGEY K, HEIJO S, et al. Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2000, 126(12): 1076-1081.
- [32] TA A T, BABEL S. Utilization of green waste from vegetable market for biomethane production: Influences of feedstock to inoculum ratios and alkalinity[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(6): 1391-1401.
- [33] RAPOSO F, BANKS C J, SIEGERT I, et al. Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests[J]. *Process Biochemistry*, 2006, 41(6): 1444-1450.
- [34] YENIGUN O, DEMIREL B. Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review[J]. *Process Biochemistry*, 2013, 48(5/6): 901-911.
- [35] LI L, HE Q M, WEI Y M, et al. Early warning indicators for monitoring the process failure of anaerobic digestion system of food waste[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 491-494.
- [36] ZHAO J, HOU T, LEI Z, et al. Effect of biogas recirculation strategy on biogas upgrading and process stability of anaerobic digestion of sewage sludge under slightly alkaline condition[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 308: 123293.
- [37] FANG W, ZHANG P, ZHANG G, et al. Effect of alkaline addition on anaerobic sludge digestion with combined pretreatment of alkaline and high pressure homogenization[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 168: 167-172.
- [38] LI Y Q, ZHANG R H, CHEN C, et al. Biogas production from co-digestion of corn stover and chicken manure under anaerobic wet, hemi-solid, and solid state conditions[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149: 406-412.
- [39] YU J, ZHAO L, FENG J, et al. Sequencing batch dry anaerobic digestion of mixed feedstock regulating strategies for methane production: Multi-factor interactions among biotic and abiotic characteristics[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 276-285.
- [40] KATHERINE S, MANUEL A, ESTRELLA A, et al. Effect of ammonia on the methanogenic activity of methylaminotrophic methane producing Archaea enriched biofilm[J]. *Anaerobe*, 2004, 10(1): 8-13.
- [41] YE J Q, LI D, SUN Y M, et al. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure[J]. *Waste Management*, 2013, 33(12): 2653-2658.
- [42] AĞDAĞ O N, SPONZA D T. Effect of alkalinity on the performance of a simulated landfill bioreactor digesting organic solid wastes[J]. *Chemosphere*, 2005, 59(6): 871-879.
- [43] MASSE L, MASSÉ D I, KENNEDY K J, et al. Neutral fat hydrolysis and long-chain fatty acid oxidation during anaerobic digestion of slaughterhouse wastewater[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, 79(1): 43-52.
- [44] 贺静, 邓雅月, 李凇, 等. 废弃食用油脂两相厌氧发酵酸化条件优化[J]. 农业工程学报, 2015, 31(19): 247-253.
- [45] ANGELIDAKI I, SANDERS W. Assessment of the anaerobic bio-degradability of macropollutants[J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2004, 3(2): 117-129.
- [46] KIM S H, HAN S K, SHIN H S. Kinetics of LCFA inhibition on acetoclastic methanogenesis, propionate degradation and β -oxidation[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2004, 39(4): 1025-1037.
- [47] 赵芳, 李江华, 董滨, 等. 长链脂肪酸对厌氧消化产沼的抑制作用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(25): 12564-12567.

[48] 王武娟. 羊粪与南方农业废弃物厌氧发酵产沼气条件优化研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019.

(责任编辑: 金曙光)

Biogas production characteristics of mixed anaerobic fermentation of rapeseed cake with high solid content and cow dung-sheep manure

XIONG Rongbo, MENG Yan, LI Yi, CHEN Laisheng, DU Zhongping, ZHONG Qiwen, HAN Rui*

Qinghai Key Laboratory of Vegetable Genetics and Physiology, Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Qinghai University, Xining 810016, China

*Corresponding author, E-mail: hanrui11473@163.com

Abstract In order to make full use of the waste resources such as rape cake and cow dung and sheep manure and improve the biogas production performance at the same time, this test was based on the agricultural biogas digester as the fermentation device, to study the characteristics of mixed anaerobic fermented 40d biogas of rape seed cake with high solid-state rate and cow dung-sheep manure in 10 different proportions (calculated by dry material). According to the result, it indicated that the entire fermentation process of each mixed treatment is under good operation, which suggested that the mixed fermentation could improve the anaerobic digestion and operation effect, of which, the accumulated biogas yield had high potential when the dry material proportion of rape seed cake and sheep manure was 2:1, up to $122.92 \text{ m}^3 \cdot \text{t}^{-1}$. Meanwhile, the biogas effect of mixed fermentation by rape seed cake and sheep manure was better than that of the cow dung mixing. The modified Gompertz model indicated that each treatment could fit the process of producing biogas well, of which, the value of maximum biogas yield (P_m) and maximum biogas production rate (R_m) increased with the increase in the addition volume of rape seed cake, while (λ) decreased with the increase in the addition volume of rape seed cake. This study provided valuable reference for resource utilization of rape seed cake and feces.

Keywords biogas production through anaerobic fermentation; agricultural waste; rape seed cake; resource utilization of livestock manure