

C/N 比和含固率对牛粪发酵产电性能的影响

王成显^{1,2}, 沈建国¹, 张小梅¹, 潘月庆¹, 林童¹, 张艺臻¹, 辛言君^{1*}

(1.青岛农业大学资源与环境学院青岛农村环境工程研究中心, 青岛 266109;

2.上海应用技术学院化学与环境工程学院, 上海 201400)

摘要: 为了降低牛粪等农业固体废弃物的污染, 并获取新能源, 该文以牛粪和小麦秸秆为原料构建了双室型农业固体废弃物发酵产电装置, 研究了碳氮比(20、30)和含固率(1%、5%、10%)对牛粪发酵产电和发酵固态剩余物性能的影响, 分析了牛粪发酵过程中电压、电流和功率密度的变化规律以及发酵后挥发性脂肪酸(volatile fatty acid, VFA)和 pH 值的变化。研究表明: 当含固率为 1%, C/N 比为 20 时, 产生的电流最大, 峰值达到 1.12 mA, 最大功率密度达 464 mW/m²; 当含固率为 1%, C/N 比为 30 时, 产生的电压最大, 峰值达到 0.80 V, 最大功率密度为 422 mW/m²; 在不同的 C/N 比和含固率条件下, 发酵产电前后 VFA 浓度和 pH 值变化明显, 与发酵原液相比, VFA 浓度增加了 2~4 倍, pH 值下降了 0.4~1.2。产电结束后, 发酵固态剩余物中有机质、总养分含量和酸碱度符合农业行业《有机肥料》(NY525-2012)标准, 可以作为有机肥料或有机肥原料使用, 为开发高效、环保的农业固体废弃物资源化利用方式提供参考。

关键词: 粪; 电压; 发酵; 产电; 碳氮比; 含固率; 功率密度

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.035

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2016)-05-0245-06

王成显, 沈建国, 张小梅, 潘月庆, 林童, 张艺臻, 辛言君. C/N 比和含固率对牛粪发酵产电性能的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(5): 245-250. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.035 http://www.tcsae.org

Wang Chengxian, Shen Jianguo, Zhang Xiaomei, Pan Yueqing, Lin Tong, Zhang Yizhen, Xin Yanjun. Effects of C/N and solid content of raw materials on electricity generation of cattle manure fermentation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(5): 245-250. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.05.035 http://www.tcsae.org

0 引言

随着养殖业的快速发展, 畜禽粪便已成为不可忽视的重要污染源。据统计, 中国每年畜禽粪便的产生量达 40 亿 t^[1], 是工业固体废弃物的 2 倍^[2], 养殖业排放的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)占中国各类废水 COD 排放总量的 40%以上, 总氮、总磷分别超过其排放总量的 20%和 30%^[3]。如果不妥善治理会使大气、水和土壤受到严重的污染, 危及畜禽和人类的健康^[4]。因此, 对畜禽粪便进行减量化、无害化和资源化处理利用, 防止和消除畜禽粪便污染, 对于保护城乡生态环境, 推动现代农业产业和循环经济发展具有十分重要的意义。

目前, 中国对于畜禽粪便的处理方式有很多, 主要有利用发酵技术制取沼气、利用堆肥技术生产有机肥、建立畜禽养殖与种植资源综合利用生态链等^[5-10], 虽然畜禽粪便生产制备沼气的技术已逐渐产业化, 但是产生的

沼气经常需要再次转化为电能, 如果能够将有机质直接转化为电能, 可以大大提高固体废弃物的能源转化效率, 产生巨大的经济和社会效益。

近几年, 微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)的研究发展迅速, 已经广泛研究了底物浓度、阳极材料、电极间距、pH 值、温度和离子浓度等^[11-15]影响 MFC 产电的因素, 在提高 MFC 的输出功率、降低内阻、优化 MFC 结构及降低成本等方面取得了大量的成果^[16], 但目前仍处于实验室研究阶段。研究证实该技术可以将储存在有机物中的化学能直接转化为清洁便利的电能, 同时获得有机肥料。

为了减小农业固废对环境的污染, 提高能源利用效率和推动现代农业可持续发展, 本文以牛粪和小麦秸秆为原料, 构建微生物发酵产电装置, 研究 C/N 比和含固率对牛粪发酵产电性能的影响, 分析发酵过程中电压、电流、功率密度、VFA 浓度、pH 值、有机质含量及总养分等指标的变化规律。

1 材料与amp;方法

1.1 试验装置的构建与启动

牛粪取自青岛市第一奶牛场, 小麦秸秆取自周围农田, 牛粪和小麦秸秆分别风干后粉碎过 1 mm 筛, 备用, 牛粪和小麦秸秆的理化性质见表 1。阳离子交换膜购自渤海海水处理有限公司。

反应装置采用双室型结构, 碳棒做电极, 阳极室与阴极室由阳离子交换膜(有效面积为 6 cm²)隔开, 外电

收稿日期: 2015-08-24 修订日期: 2015-12-23

基金项目: 环保部公益性行业科研专项(201209024); 国家级大学生创新创业训练计划(201410435038)

作者简介: 王成显, 男, 山东菏泽人, 主要从事微生物燃料电池方面的研究。青岛 青岛农业大学资源与环境学院青岛农村环境工程研究中心, 266109。Email: wang3359@163.com

*通信作者: 辛言君, 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事固体废物处理与资源化利用。青岛 青岛农业大学资源与环境学院, 266109。

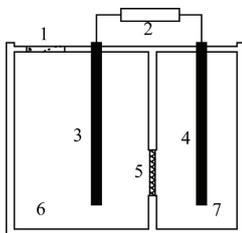
Email: xintom2000@126.com

路连接 $1\ 000\ \Omega$ 的负载电阻, 阴极室尺寸为 $3\ \text{cm}\times 6\ \text{cm}\times 10\ \text{cm}$, 加入 $150\ \text{mL}$ 蒸馏水, 并采用曝气法提供氧气作为电子捕获剂。阳极室尺寸为 $5\ \text{cm}\times 6\ \text{cm}\times 10\ \text{cm}$, 加入 $250\ \text{mL}$ 发酵液, 反应装置如图 1 所示。装置运行前, 阳极室加入 $25\ \text{mL}$ 的接种液(在 C/N 比为 20, 含固率为 1% 的条件下, 以牛粪和小麦秸秆为发酵底物培养驯化 50 d 后, 取阳极室富含微生物的上清液作为接种液)。装置运行过程中温度控制在 $25\ ^\circ\text{C}$, 并定时搅拌。

表 1 牛粪和小麦秸秆理化性质

Table 1 Chemical and physical properties of cattle manure and wheat straw

| 原料 Materials | C/% | N/% | P/% | K/% | 含水率 Moisture content/% |
|------------------|-------|------|------|------|------------------------|
| 牛粪 Cattle manure | 45.26 | 2.25 | 2.55 | 1.28 | 82.27 |
| 秸秆 Wheat straw | 55.19 | 0.56 | 0.11 | 2.04 | 15.74 |



1. 取样口 2. 负载 3. 阳极电极 4. 阴极电极 5. 质子交换膜 6. 阳极室 7. 阴极室
1. Sample port 2. Load 3. Anodic electrode 4. Cathodic electrode 5. Proton exchange membrane 6. Anode chamber 7. Cathode chamber

图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Sketch map of reaction device

1.2 试验方法

以牛粪为主要发酵底物, 通过添加不同质量的小麦秸秆分别调整 C/N 比为 20 和 30。根据课题组前期研究的含固率为 1%、5%、10%、15% 和 20% 对牛粪发酵产电性能的影响结果, 产电电压在 1%、5% 和 10% 之间具有显著性差异, 而 15% 和 20% 与 10% 均无显著性。因此选取含固率为 1%、5% 和 10% 进行试验研究。根据不同的含固率确定阳极室发酵底物投加量, 制备阳极室发酵液。研究不同初始 C/N 比和含固率对牛粪发酵产电性能的影响, 每个条件设置 3 组平行试验, 求其平均值。当检测电压长期处于较低水平(与发酵产电起始电压相当)时, 即可视为发酵产电过程结束。

发酵产电过程中电压和电流采用 16 通道彩屏无纸记录仪(LR6116A, 杭州联测)采集, 采集时间间隔为 1 h, 输出功率利用式(1)计算, 并通过 SPSS 进行单因素 ANOVA 显著性差异分析; 发酵前后物料性质, 如 pH 值、有机质含量和总养分根据有机肥料标准(NY525-2012)^[17]中的方法分析, 发酵料液离心分离后的固态剩余物含水率采用质量法测定^[18]; 发酵前后沼液 VFA 浓度采用滴定分析方法测定^[19]。

$$P = \frac{E_{\text{cell}} \cdot I_{\text{cell}}}{A_{\text{An}}} \quad (1)$$

式中 P 为功率密度, mW/m^2 ; E_{cell} 为电池开路电压, V ; I_{cell} 为电池外电路电流; A_{An} 为阳极的有效表面积, m^2 。

2 结果与分析

2.1 碳氮比和含固率对产电性能的变化

2.1.1 对电压的影响

C/N 比为 20 和 30 时, 不同含固率对电压的影响如图 2 所示。

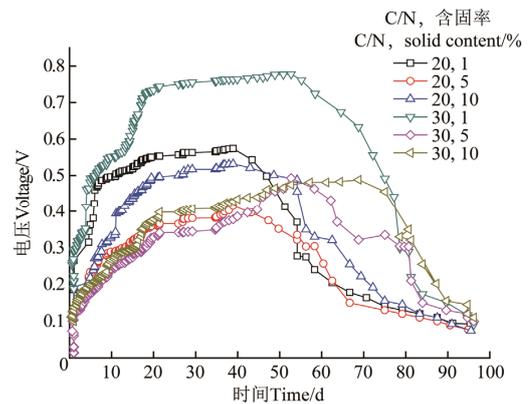


图 2 碳氮比和含固率对电压的影响

Fig. 2 Effect of C/N and solid content on voltage

从图 2 可知, 通过 SPSS 进行单因素 ANOVA 显著性差异分析, 在各个试验条件下均存在显著性差异。随着反应的进行, 产生的电压先上升后下降。反应初始阶段, 电压迅速上升, 21 d 后, 电压趋于稳定, 在含固率为 1%, C/N 比为 30 时, 电压在 $0.74\sim 0.80\ \text{V}$ 之间波动, C/N 比为 20 时, 电压在 $0.48\sim 0.57\ \text{V}$ 之间波动; C/N 比为 20 时, 50 d 后电压开始迅速下降, 而 C/N 比为 30 时, 75 d 后电压才开始下降。从整体上看, 含固率为 1%, C/N 比为 30 和 20 时均能够得到较大的电压, 分别为 0.80 和 $0.57\ \text{V}$; C/N 比为 30 时得到的稳定电压持续时间较 C/N 比为 20 时长约 25 d。

2.1.2 对电流的影响

C/N 比为 20 和 30 时, 不同含固率对电流的影响如图 3 所示。

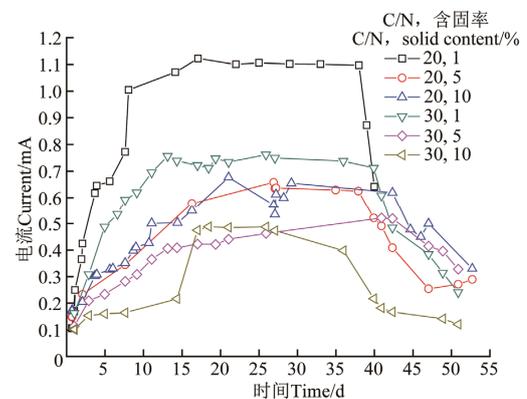


图 3 碳氮比和含固率对电流的影响

Fig. 3 Effect of C/N and solid content on current

从图 3 可知,通过 SPSS 进行单因素 ANOVA 显著性差异分析,当 C/N 比为 20, 含固率为 5%和 10%时不存在显著性差异, 其他各组均存在显著性差异。随着反应的进行, 电流先上升后下降。反应初始阶段, 电流迅速上升, 16 d 后, 电流趋于稳定, 当含固率为 1%, C/N 比为 20 时电流在 1.00~1.12 mA 之间波动, C/N 比为 30 时, 电流在 0.71~0.76 mA 之间波动; 38 d 后电流开始下降。从整体上看, C/N 比为 20, 含固率为 1%、5%和 10%时, 均能够得到较高的电流, 分别为 1.12、0.66 和 0.68 mA; 在含固率相同的条件下, C/N 比为 20 时得到的电流均比 C/N 比为 30 时的高, 当含固率为 1%时两者电流幅值相差 0.36 mA。

根据碳氮比和含固率对产生的电压和电流的影响, 通过式 (1) 计算得到输出功率密度大小, 且功率密度均存在显著性差异, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着反应的进行, 功率密度先升高再下降。反应初始阶段随着电压和电流的上升, 功率密度逐渐上升, 19 d 后功率密度开始趋于稳定; 当含固率为 1%, C/N 比为 20 时功率密度在 406~464 mW/m² 之间波动, C/N 比为 30 时, 功率密度在 382~422 mW/m² 之间波动; 38 d 后功率密度开始下降。从整体上看, 含固率为 1%, C/N 比为 20 和 30 时均能够得到较大的功率密度, 表明含固率为 1%, C/N 比为 20 时, 牛粪发酵产电性能较好。

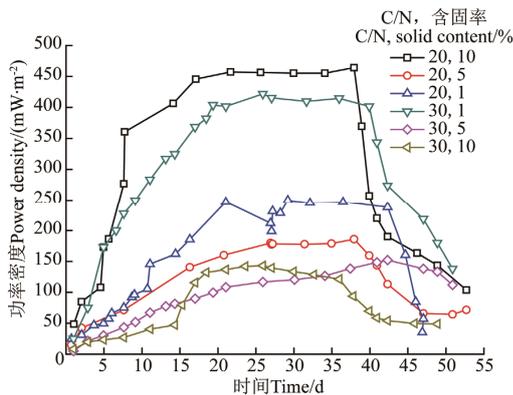


图 4 碳氮比和含固率对功率密度的影响
Fig.4 Effect of C/N and solid content on power density

2.2 发酵前后 VFA 浓度的变化

发酵产电前和运行终止后, 在 C/N 比为 20 和 30 时, 阳极室发酵液中 VFA 浓度的变化如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 随着 C/N 比和含固率的增加, 发酵后 VFA 浓度明显增高, C/N 比为 20, 含固率为 1%、5%和 10%时 VFA 浓度分别增加了 270%、255%和 313%, 比反应前分别增加了 3.22、3.88 和 5.66 mmol/L; C/N 比为 30 时, VFA 浓度分别提高了 281%、243%和 395%, 比反应前分别增加了 3.35、3.92 和 7.59 mmol/L。VFA 浓度增加的主要原因是发酵产电过程中, 发酵液中的有机物经过一系列的厌氧代谢生成了甲酸、乙酸、丙酸和丁酸等^[20]脂肪酸类物质, 由于产电微生物对低级脂肪酸的利用效率较产酸菌低, 因而导致 VFA 浓度在阳极室大量积累, 致使发酵液中酸度增加, 当积累到一定程度后, 会对产电微生物的活性起到抑制作用^[21]。

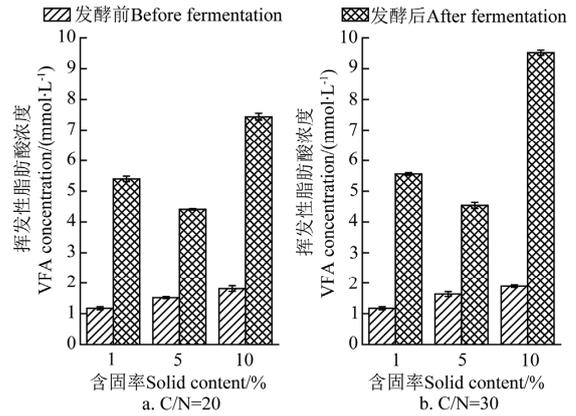


图 5 发酵前后 VFA 浓度的变化
Fig.5 Variation of VFA concentration before and after fermentation

2.3 发酵前后 pH 值的变化

发酵产电前和运行终止后, C/N 比为 20 和 30 时, 阳极室发酵液 pH 值的变化如图 6 所示。

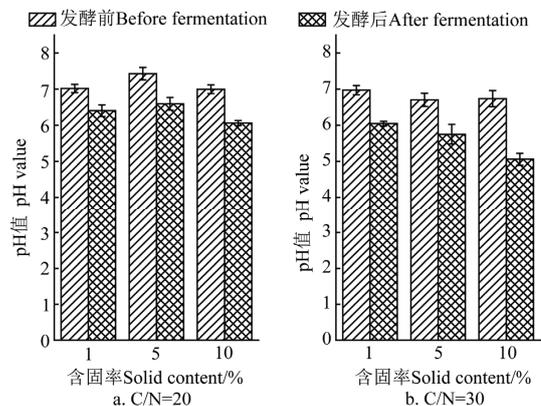


图 6 发酵前后 pH 值的变化
Fig.6 Variation of pH value before and after fermentation

从图 6 中可以看出, 随着 C/N 比和含固率的增加, 发酵后 pH 值明显降低, C/N 比为 20, 含固率为 1%、5%和 10%时, pH 值分别为 6.59、6.43 和 6.09, 比反应前下降了 0.45、1.11 和 0.92; C/N 比为 30 时, pH 值分别为 6.04、5.82 和 5.56, 比反应前降低了 0.88、0.90 和 1.13。pH 值下降的主要原因有两点: 一是在发酵产电过程中, 产生的大量 VFA 浓度等酸性物质致使 pH 值降低; 二是微生物在降解有机底物的同时会产生电子、质子和 CO₂, CO₂ 溶解形成碳酸使得发酵液 pH 值下降。当 pH 值低于 6.0 时, 会偏离产电微生物的适宜条件, 如果 pH 值过低, 会影响产电菌体中酶的活性和代谢过程, 从而导致产电过程受到影响^[22]。

2.4 发酵固态剩余物的养分分析

发酵固态剩余物经自然风干、粉碎后测定其养分含量, 如表 2 所示。

从表 2 中可以看出, C/N 比为 20 时发酵固态剩余物中有机质、总养分和酸碱度均符合中华人民共和国农业行业标准-《有机肥料》(NY525-2012) 的要求; C/N 比为 30 时, 固态剩余物中有机质和酸碱度符合《有

机肥料》标准的要求,总养分略低于标准要求,可以作为有机肥原料使用。发酵料液经离心后测定含水率在

75%~85%之间,晾干后含水率低于 25%,符合有机肥料的标准。

表 2 发酵固态剩余物的养分含量
Table 2 Nutrition content of solid state after fermentation

| 含固率 Moisture content/% | 有机质 Organic matter/% | | | 总养分 Total primary nutrient/% | | | pH 值 pH value | | |
|------------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|--------------|--------------|
| | 标准 Standard | C/N=20 | C/N=30 | 标准 Standard | C/N=20 | C/N=30 | 标准 Standard | C/N=20 | C/N=30 |
| | | 样品(干) Sample(dry) | 样品(干) Sample(dry) | | 样品(干) Sample(dry) | 样品(干) Sample(dry) | | 样品 Sample | 样品 Sample |
| 1 | | 68.56 | 68.13 | | 5.84 | 4.44 | | 6.59 | 6.04 |
| 5 | ≥45 | 52.73 | 62.94 | ≥5.0 | 5.90 | 4.43 | 5.5~8.5 | 6.72 | 5.82 |
| 10 | | 54.82 | 69.20 | | 5.88 | 4.89 | | 6.69 | 5.56 |

注:标准参考中华人民共和国农业行业标准-《有机肥料》(NY525-2012)。

Note: Agricultural Industry Standard of the People's Republic of China - Organic fertilizer (NY525-2012).

3 讨论

从 C/N 比和含固率对产电性能的影响可以看出,随着反应的进行,电压和电流变化趋势一致,均先升高后降低,主要是由于阳极室加入接种液后,微生物迅速适应生存环境,开始大量繁殖,很快进入对数增殖期,因此产生的电压和电流迅速增长;随着反应的进行,产电菌成为优势菌群,约 21 d 后微生物活动增长速度和衰亡速度趋于一致,活体数目达到最高水平,从而产生的电压和电流最大,功率密度达到最大值,并且比较稳定;随着发酵产电过程的继续进行,有机底物逐渐被消耗,微生物由于养分不足进入内源呼吸期,活性降低,生长速率开始下降^[23],因此产生的电压和电流开始减小,功率密度减小。从产生的电压和电流的峰值大小可以看出,在含固率为 1%,C/N 比为 30 时,产生的电压峰值最大,而电流峰值则是在 C/N 比为 20 时最高,电流峰值反而比 C/N 比为 30 时高 0.36 mA。最大输出电压和电流的不一致,可能是由于 C/N 比高的发酵液中会产生更多的胶体物质及有机物^[24],产生的电子会吸附在胶体表面,使得发酵产电装置的内阻增大,在发酵液中的迁移能力减弱,因而产生的电压较大,输出的电流较小。当 C/N 比为 30 时,有着更为丰富的碳源供产电微生物利用,因而电压峰值持续时间比 C/N 比为 20 时长 25 d 左右。由于电压的产生与阳极室发酵底物和阴极室电解液的氧化还原电动势密切相关,与装置内阻无关,而随着反应的进行,在 42 d 后,装置内阻比较大,电流便持续维持在较低水平。

研究表明固体发酵底物会影响微生物的产电性能和电池寿命,与 Farzaneh Rezaei 等^[25]的报道一致。当含固率为 10%,C/N 为 20,在运行至 25~30 d 时,电流和功率密度均出现明显下降,这是由于在取样搅拌过程中,操作不当,阳极室中电子、质子传递受到阻碍,引起内阻增大,电流和功率密度波动下降。经过一段时间后,产电微生物生长环境稳定下来,电流和功率密度逐渐恢复。发酵过程中,仅对发酵产电前和发酵产电结束后的 VFA 浓度和 pH 值进行了分析,在今后的研究中,需进一步分析 VFA 浓度、pH 值和中间产物等指标的变化过程,确定牛粪发酵产电过程和机理。

4 结论

以牛粪为主要原料,研究了 C/N 比和含固率对牛粪发酵产电性能的影响。研究表明 C/N 和含固率对电压和电流的产生影响较大,C/N 为 20,含固率为 1% 时具有最佳的产电性能;当含固率为 1%,C/N 为 20 和 30 时,产生的电压峰值分别达到 0.57 和 0.80 V,产生的电流峰值分别为 1.12 和 0.76 mA,最大输出功率密度分别为 464 和 422 mW/m²;发酵后,VFA 浓度和 pH 值变化明显,当 C/N 为 20,含固率为 1%、5% 和 10% 时,VFA 浓度比反应前分别增加了 270%、255% 和 313%,比反应前分别增加 3.22、3.88 和 5.66 mmol/L,pH 值下降了 0.45、1.11 和 0.92;C/N 为 30 时 VFA 浓度分别增加了 281%、243% 和 395%,比反应前分别增加了 3.35、3.92 和 7.59 mmol/L,pH 值降低了 0.88、0.90 和 1.13;产生的固体发酵剩余物中含有的大量有机质和养分可以作为有机肥料或有机肥料原料使用。

[参 考 文 献]

- [1] 浦绍瑞,钱红亮,马春燕,等. 畜禽粪便高温发酵与秸秆热化学处理工艺的耦合[J]. 化工学报,2015,66(6): 2220—2226. Pu Shaorui, Qian Hongliang, Ma Chunyan, et al. Coupling between thermophilic fermentation of livestock manure and thermochemical treatment of straw[J]. CIESC Journal, 2015, 66(6): 2220—2226. (in Chinese with English abstract)
- [2] 蒋琳莉,张俊飏,何可,等. 农业生产性废弃物资源处理方式及其影响因素分析:来自湖北省的调查数据[J]. 资源科学,2014,36(9): 1925—1932. Jiang Linli, Zhang Junbiao, He Ke, et al. Agricultural productive waste resource treatment and influencing factors in rural Hubei[J]. Resources Science, 2014, 36(9): 1925—1932. (in Chinese with English abstract)
- [3] 耿维,胡林,崔建宇,等. 中国区域畜禽粪便能源潜力及总量控制研究[J]. 农业工程学报,2013,29(1): 171—179. Geng Wei, Hu Lin, Cui Jianyu, et al. Biogas energy potential for livestock manure and gross control of animal feeding in region level of China[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(1): 171—179. (in Chinese with English abstract)
- [4] 仇焕广,井月,廖绍攀,等. 我国畜禽污染现状与治理政策的有效性分析[J]. 中国环境科学,2013,33(12): 2268—2273. Qiu Huangang, Jing Yue, Liao Shaopan, et al.

- Environmental pollution of livestock and the effectiveness of different management policies in China[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(12): 2268—2273. (in Chinese with English abstract)
- [5] 李铁冰, 杨改河, 楚莉莉, 等. 中国农村户用沼气主要发酵原料资源量的估算[J]. *资源科学*, 2009, 31(2): 231—237.
Li Yibing, Yang Gaihe, Chu Lili, et al. Estimation of resource extent of dominant feedstock for household biogas in rural areas of China[J]. *Resources Science*, 2009, 31(2): 231—237. (in Chinese with English abstract)
- [6] 刘刚金, 邓良伟, 王智勇, 等. 猪粪干发酵物料流动性指标研究[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(1): 387—391.
Liu Gangjin, Deng Liangwei, Wang Zhiyong, et al. Study on liquidity index of dry fermentation of swine manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(1): 387—391. (in Chinese with English abstract)
- [7] 张雪辰, 邓双, 王旭东. 快腐剂对畜禽粪便堆肥过程中腐熟度的影响[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(2): 888—894.
Zhang Xuechen, Deng Shuang, Wang Xudong. Impact of decay promoting agent on maturity changes during composting of livestock and poultry manure[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(2): 888—894. (in Chinese with English abstract)
- [8] 宋彩红, 贾璇, 李鸣晓, 等. 沼渣与畜禽粪便混合堆肥发酵效果的综合评价[J]. *农业工程学报*, 2013, 29(24): 227—234.
Song Caihong, Jia Xuan, Li Mingxiao, et al. Comprehensive evaluation of co-composting fermentation effect of biogas residue mixed with livestock manure[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2013, 29(24): 227—234. (in Chinese with English abstract)
- [9] 刘微, 霍荣, 张津, 等. 生物质炭对番茄秸秆和鸡粪好氧堆肥氮磷钾元素变化的影响及其机理[J]. *水土保持学报*, 2015, 29(3): 289—294.
Liu Wei, Huo Rong, Zhang Jin, et al. Effects of biochar on N, P and K transformation of tomato straw and chicken manure composting and mechanisms[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2015, 29(3): 289—294. (in Chinese with English abstract)
- [10] 俞锦禄. 养猪不造成环境污染思路探讨[J]. *家畜生态学报*, 2009, 30(5): 109—112.
Yu Jinlu. The ways for pig production without environmental pollution[J]. *Acta Ecologica Animalis Domastici*, 2009, 30(5): 109—112. (in Chinese with English abstract)
- [11] Zou Yonglin, Xiang Cuili, Yang Lini, et al. A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(18): 4856—4862.
- [12] Liu Zhidan, Li Haoran. Effects of biologic and abiologic factors on electricity production in a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2007, 36(3): 209—214.
- [13] Liu H, Cheng S A, Bruce E. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(2): 658—662.
- [14] Cheng S A, Liu H, Bruce E. Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(3): 489—494.
- [15] 孔晓英, 孙永明, 李连华, 等. 不同底物对微生物燃料电池产电性能的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(增刊 1): 185—188.
Kong Xiaoying, Sun Yongming, Li Lianhua, et al. Effects of substrate type on electricity performance of microbial fuel cells[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2011, 27(Suppl.): 185—188. (in Chinese with English abstract)
- [16] Zhang F, Saito T, Cheng S, et al. Microbial fuel cell cathodes with poly(dimethylsiloxane) diffusion layers constructed around stainless steel mesh current collectors[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(4): 1490—1495.
- [17] 中华人民共和国农业部. NY525-2012. 中华人民共和国农业行业标准(有机肥料)[S]. 北京: 中国标准出版社. 2012-06-01.
- [18] 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.
- [19] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 北京轻工业出版社, 1998: 509—511.
- [20] Freguia S, Teh E H, Boon N, et al. Microbial fuel cells operating on mixed fatty acids[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1233—1238.
- [21] 刘盛萍, 吴克, 俞志敏, 等. pH 值对微生物燃料电池处理生物废弃物的影响[J]. *生物学杂志*, 2013, 30(2): 47—50.
Liu Shengping, Wu Ke, Yu Zhimin, et al. Effects of pH on performance of microbial fuel cell using bio-waste[J]. *Journal of Biology*, 2013, 30(2): 47—50. (in Chinese with English abstract)
- [22] Xiao M L, Cheng K Y, Wong J W C. Bioelectricity production from food waste leachate using microbial fuel cells: effect of NaCl and pH[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149(12): 452—458.
- [23] 赵志宏, 廖德祥, 李小明, 等. 厌氧氨氧化微生物颗粒化及其脱氮性能的研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 800—805.
Zhao Zhihong, Liao Dexiang, Li Xiaoming, et al. Cultivation and nitrogen removal characteristics of ANAMMOX granules[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 800—805. (in Chinese with English abstract)
- [24] Nam J Y, Kim H W, Lim K H, et al. Effects of organic loading rates on the continuous electricity generation from fermented wastewater using a single chamber microbial fuel cell[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): S33—S37.
- [25] Rezaei F, Richard T L, Logan B E. Analysis of chitin particle size on maximum power generation, power longevity, and coulombic efficiency in solid-substrate microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 304—309.

Effects of C/N and solid content of raw materials on electricity generation of cattle manure fermentation

Wang Chengxian^{1,2}, Shen Jianguo¹, Zhang Xiaomei¹, Pan Yueqing¹, Lin Tong¹,
Zhang Yizhen¹, Xin Yanjun^{1*}

(1. *Qingdao Engineering Research Center for Rural Environment, College of Resources and Environment, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;* 2. *School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201400, China*)

Abstract: In recent years, there are many methods to deal with the cattle manure in China. Those methods include the gathering of biogas with the fermentation technology, producing organic fertilizer with composting technology, and building ecosystems between livestock breeding and plant resources. Although these technologies have been industrialized, methane produced by these technology, needs to be transformed into electrical energy again in use. If organic matter could be transformed into electrical energy directly, the utilization efficiency of solid agricultural resources could be significantly improved, and then enormous economic and social benefits would be produced. Nowadays, the studies of microbial fuel cell (MFC) have gained the concern of many researchers for a long time. In order to reduce the pollution of agricultural solid waste and promote the development of agricultural modernization, an electricity production device with double chambers based on MFC was built and investigated to generate electricity from cow dung and wheat straw. Two ratios of carbon-nitrogen (C/N) (20 and 30) and 3 levels of solid content (1%, 5% and 10%) were selected respectively to study their impacts on the electricity generation efficiency. The variations of many factors were monitored during this process, including voltage, current, power density, volatile fatty acid (VFA) concentration and pH value. The process of electricity production was finished when the voltage reduced to a very low level that was similar to the initial voltage. The results showed that when the solid content was 1%, the electricity generation performance was better than others. When the C/N was 20, the highest voltage, current and power density were 0.57 V, 1.12 mA and 464 mW/m², respectively. When the C/N was 30, the highest voltage, current and power density were 0.80 V, 0.76 mA and 422 mW/m², respectively. After the fermentation, VFA concentration and pH value changed obviously under different C/N and solid content. When the C/N was 20, and the solid content was 1%, 5% and 10%, respectively, compared with the initial value, the VFA concentration was increased by 270%, 255% and 313%, respectively, and the pH value was reduced by 0.45, 1.11 and 0.92, respectively; when the C/N was 30, and the solid content was 1%, 5% and 10%, respectively, compared with the initial value, the VFA concentration was increased by 281%, 243% and 395%, respectively, and the pH value was reduced by 0.88, 0.90 and 1.13, respectively. Additionally, the organic matter, total nutrient content and pH value in the solid-state remainder after fermentation met the standards for organic fertilizers of agricultural industry standard (NY525-2012). Therefore, the remainders in solid state after fermentation could be used as organic fertilizers or raw materials of organic fertilizers.

Keywords: manures; voltage; fermentation; electricity generation; C/N; solid content; power density