

国外沼氣

第四集

科学技术文献出版社重庆分社

科学技

TK6

国外沼 气

第四集

农牧渔业部沼气办公室
中国沼气协会 编 辑
中国科学技术情报研究所重庆分所
科学技术文献出版社重庆分社 出 版
重庆市市中区胜利路91号

新华书店重庆发行所 发 行
科学技术文献出版社重庆分社印刷厂 印 刷

开本：787×1092毫米1/16 印张：7.5字数：20万
1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷
科技新书目：95—262 印数：3400

书号：16176·81 定价：1.20元

国外沼气

一九八四年

第四集

目 录

农业沼气

- 厌氧干发酵.....W. J. Wujcik 等(1)
厌氧干发酵工艺的扩大研究..... W. J. Jewell (11)
低浓度猪场废水厌氧处理的比较.....J. A. Oleszkiewicz(17)
厌氧滤器处理低浓度猪圈废水.....T. J. Brumm等(25)
用麦草和猪粪为混合原料生产甲烷.....J R. Fischer等(31)
猪粪在厌氧消化时的变化.....E. L. Iannotti等(34)
大型褐色海藻的厌氧消化.....D. P. Chynoweth等(40)
厌氧处理高浓度、含高固体物的马铃薯废物.....R. C. Landine等(52)

工业沼气

- 上流式反应器废水厌氧处理的数学描述.....R. R. van der Meer等(57)
介质对厌氧过滤器的影响.....A. Wilkie等(64)
利用传统的和两步厌氧消化法对软饮料工业废水的稳定化及气化.....S. Ghosh等(70)
有机废水的流动式和固定式厌氧污泥床处理.....中川秀树(77)
使用厌氧过滤器处理低浓度的生活废水.....H. A. Kobayashi(84)
厌氧处理后的废水中氮的去除.....I. J. Berends(91)
厌氧发酵中金属营养成分的沉淀、螯合和可供利用性 I 方法学...I. J. Callander等(99)
厌氧发酵中金属营养成分的沉淀、螯合和可供利用性 II 应用I. J. Callander等(106)
厌氧消化污泥中的酸性和碱性磷酸酶活性：一种消化障碍的生化预测指标.....
.....N. V. Ashler等(114)

268453

TK6
2.4

厌氧干发酵

Walter J. Wujcik 等

化反应所转化。

前言

近年来,人们不断认识到环境保护和对不可再生的能源保存的重要性。在对其重要性认识愈多的情况下,人们更多地考虑到将有机残余物当作一种资源而不是一种废物。这些残余物的厌氧发酵(消化)减少了环境污染的潜在可能性,提供了一种可再生的能源。

污泥消化器通常处理总固体浓度为5%的污水。但是,大部份农业残余物和城市固体垃圾的总固体浓度大于10%。对于常规的厌氧发酵系统,如果要把这些物质作为底物加以利用,必须加水以降低总固体浓度,这样便大大增加了待处理物质的体积。

高固体浓度的厌氧发酵有其优点,由于直接利用了有机残余物,水的需要量和终产物处理的麻烦将会有效地得以解决。目前,在大部份农场中,大量的粪便和庄稼秸秆是以固体的形式被处理的。因此,用于固体物处理的装置和经验可应用于厌氧干发酵过程。如果在重量标准上干发酵和湿发酵有类似的产气率,则干发酵较之湿发酵将有更高的有机物负荷和更小体积的消化装置。此外,如果认为化学添加剂能加速或强化发酵过程,那么干发酵对化学添加剂的需要量将小于湿发酵的需要量。还有一个优点是干发酵的终产物易于作为动物饲料的成份,然而要得到湿发酵的终产物则要通过离心或其它花费较多的过程。最后一个优点是干发酵过程无液体流出,这样所存的营养物都能被固定

文献

在厌氧发酵过程中,微生物把有机物转化为甲烷、二氧化碳和细胞物质,留下非生物可降解的物质。这是一种三步发酵过程,每一步都有不同的微生物参与反应。首先是有有机物质的水解,复杂的有机物被转化为较小的、可溶的、较简单的有机物,它们被第二阶段的细菌所利用。其次是产酸菌利用上述的水解产物,产生醋酸、二氧化碳和氢气。最后是甲烷细菌利用第二阶段的产物,产生终产物二氧化碳和甲烷。

在过去几十年中,一些国家的专家们对高固体浓度的厌氧发酵进行了尝试。在三十年代, Buswell和Hatfield报道了以装有粪池粪便和过筛物进行进料的消化器。以后二十多年里,在欧州还出现了一种大规模的处理粪便和稻草的系统。这些系统包括若干个部份,它们被设计出来用于处理总固体浓度大于15%的混合物。遗憾的是,从这些系统所获得的实验数据是很不完整的。

在美国也进行了若干小规模实验,以探讨高固体浓度发酵的可行性,但是尚未导致大规模的工艺性研究。Schulze用空气干燥的污泥以一次性和分批性投料进行研究,其中加入了有活性的正在进行消化作用的污泥。其结果表明,总固体浓度达到40%以上时仍然可以产生甲烷,问题是在较高总固体浓度时,有较高浓度的挥发酸积累。Keefer以下水道污泥进行分批研究,其独特之处在于用

化学凝结剂和布氏漏斗过滤的方法脱水。其结果表明,当总固体浓度为25%时,每克挥发性固体所产生的气体增加8%,用这干燥系统,挥发性固体含量减少了10%。Wong Chong 用总固体浓度为20%的乳牛粪进行一次性和分批性投料的厌氧实验,其结果表明干发酵的产气率可以与常规系统〔总固体(TS)为5%〕所报告的产气率相当,为0.2立方/克挥发性固体。

城市垃圾经过长期填埋之后也可引起厌氧分解。Songonuga提及填埋实际上也是一种厌氧状态,所以可以预料,过去引起污水的污泥分解(消化)的原理、机制,也可能其过程的经验同样也适用于垃圾的填埋。

Farquhar和Rovers分析了在垃圾填埋中有机物的分解、产生的气体量以及影响反应性能的因素的有关文献,他们假设其厌氧环境可以形成并得以保存,因此设计了一个模型用来产生垃圾气体。他们将其分为四个阶段:1.好氧期,2.厌氧非甲烷期,3.厌氧甲烷不稳定期,4.厌氧甲烷稳定期。

垃圾埋填物的含水量比常规厌氧发酵低,污泥消化器主要处理5%的总固体浓度(含水量95%)。但是在垃圾填埋中总固体浓度可以高到60%~70%。Dobson报道总固体浓度在20%~60%(80%~40%的含水量)便可进行厌氧发酵。Songonuga指出在恒温分解的条件下,产酸的浓度对水的含量很敏感。Ramaswamy在他们论文中报道了反应器中含水量的影响。

在厌氧发酵中中毒的迹象常常是难以确定的,厌氧干发酵除了降低含水量外,还有其它一些因素可能引起其发酵状况的下降。例如,高浓度的氨态氮($\text{NH}_3\text{-N}$)抑制了厌氧发酵产生甲烷。Krocker等确定当氨浓度增加至2000mg/l以上时,甲烷产量降低,他们认为这是一种抑制现象。氨更有一个问题,即是氨的毒性与pH值有关。氨既以铵离子(NH_4^+)的形式存在,也以氨(NH_3)的形式存在,下面的平衡方程式说明这个情

况:



当pH足够高时(大于7.5),平衡向右移动,氨(NH_3)占优势。氨在比铵离子低得多的浓度时就表现出抑制现象。

与氨的情况一样,因为在干发酵中含水量较少,所以没有足够的水来稀释其中已存在的盐和发酵时所产生的盐,由此产生了盐毒性的问题。因此,在干发酵反应器中盐浓度都达到了McCarty、Kugelman和Chin所规定的毒性范围。

Buswell和Hatfield及Schulze报告了用干的、已浓缩的底物会出现高浓度的挥发酸。在一定的范围内,这些中间产物对厌氧发酵系统没有毒性。但是如果产酸甚多时,除非有足够的缓冲容量,否则将使pH值下降导致发酵失败。

实验方法

在康奈尔大学的实验室中进行了二年多的干发酵实验。本实验的目的在于确定含水量如何影响有机残余物厌氧发酵产生甲烷。含水量、氨态氮和氯化物浓度是实验所要测定的参数。研究的范围列于表1。表1列举了测定的参数,并按时间顺序列出了实验的发展。表2提供了实验工作的综合分析表。

实验的反应器

实验所采用的反应器有三种设计类型:

(1) 半连续圆柱体的尖顶反应器,(2) 可再密闭的分批式反应器,(3) 中间规模的分批式反应器。半连续反应器有一排水装置测量气体。可再密闭的分批式反应器利用浮罩式气体收集器测量气体。二十升的分批式反应器用湿式流量计测量气体。中间规模的反应器示于图1中,这个反应器由康奈尔大学农业工程中间工厂实验室所使用。

分析方法

碱度

碱度是用《水和污水检测的标准方法》一

表 1 关于干发酵实验研究的范围：测定的可变量和实验顺序表

1. 初步研究	2. 含水量的研究	3. 氮的研究	4. NaCl (盐) 研究	5. 中间试验研究
1977.2—1977.8 半连续反应器	1977.10—1979.5 分批式反应器	1978.8—1978.12 分批式反应器	1978.9—1979.2 分批式反应器	1978.11—1979.4 分批式反应器
I. 底物：乳牛粪和麦秆 操作条件： 20天SRT时进料TS 25%， 10天SRT时进料TS 25%， 20天SRT时进料TS 25%， 20天SRT时进料TS 35% I. a)底物：乳牛粪和塑料球 操作条件： 20天SRT时进料TS 25% b)底物：乳牛粪、麦秆和 自来水 操作条件： 20天SRT时进料TS 2.5% 20天SRT时进料TS 5.0% 10天SRT时进料TS 5.0% I. a)底物：乳牛粪、干乳 牛粪和自来水 起动时的TS浓度 (%) 10、20、22、25、30、32、 35、40、45、55、60、70 接种物：Harford流出物 b)底物：乳牛粪、干粪 和自来水 起动时TS浓度 (%) 10、24、30 接种物：半固体流出物 c)对照：乳牛粪和自来 水 起动时10% TS 接种物：Harford流出物 I. 底物：报纸、乳牛粪和 自来水 起动时TS浓度 (%) 10、25、31 接种物：半固体流出物				
I. 底物：乳牛粪、干乳 粪和自来水 反应器内含物： 草—365公斤 畜粪—420升 (来自Harford A.E.S. 的 流出物，用 作接种物) 水—420升 NaHCO₃—25.4 公斤 TS 浓度~25% I. 底物：报纸、乳牛粪和自 来水 以NaCl形式加入NaCl反 应器内含物基质 TS浓度 盐浓度 (mg/l) % 500 1500 3000 6000 10 x x x x 20 x x x x 接种物：半固体流出物 I. 底物：报纸、乳牛粪和自 来水 以NH₄Cl形式加入NH₃-N 反应器内含物基质的 NH₃-N水平, mg/l TS浓度600 3000 6000 (%) 10 x x x x 25 x x x x 30 x x x x 接种物：半固体流出物				

注：SRT= 固体滞留时间

TS= 总固体

书中所描述的电位滴定法测定的。

氯化物

氯化物也是用同一文献中所描述的银量法进行测定。将待分析的样品从反应器中取出1克左右，并用蒸馏水稀释到100毫升。

表2 用于厌氧干发酵实验研究的分批式反应器分析方法表

参数	次数
产气量	每日
气体成份	每周二次
重量	每周二次
pH	每周一次
挥发酸	两周一次
总固体	两周一次
挥发性固体	两周一次
氨态氮和有机氮	监测
氯化物	监测
钠	监测

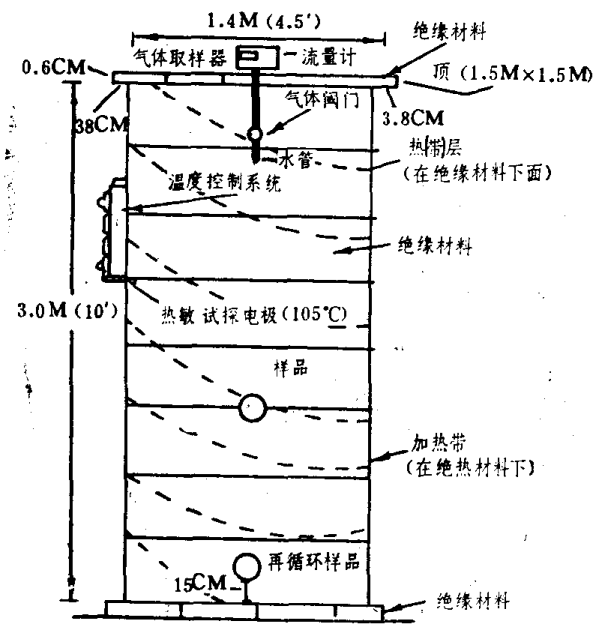


图1 Jewell等人进行小规模厌氧干发酵研究所用的分批式反应器示意图

气体成份

气体成份中甲烷和二氧化碳是用一台Gow Mac 550热导式气相色谱仪进行测定。采用不锈钢的层析柱，长六英尺，直径为1/4英寸。柱内填充60/80目 PoraPark-Q (甲基

苯乙烯-二乙烯苯共聚物多孔珠一编者) 为载体。柱操作温度为50℃。检测器和进样器控制在105℃。载气为氮气，流速为60ml/分，气体样品用1支1毫升的气体密闭的结核杆菌疫苗注射器注入。

产气量:

产气量用排水法测定，所用的液体是含5%酸的饱和盐溶液。

氮:

畜粪样品的氨态氮用Prakasam等人改进的标准方法进行测定。淤泥或别的沉淀样品的有机氮是用标准方法中的TKN法测定。

pH值:

pH值是用 Orior Research 型407A pH计的玻璃电极测定。这种pH计的灵敏度为±0.05pH单位。样品的制备是将一部份半固体用等量的水稀释，混匀后，放置10分钟进行测定，记下读数。

钠:

钠的浓度是用标准方法中描述的火焰光度法进行测定。样品的制备是用已知重量的水稀释一部分半固体样品后，放置120分钟，于10³rpm离心20分钟，吸出上清液进行测定。

总固体和挥发性固体:

总固体是按标准方法，在103℃烘箱中烘干。总挥发性固体是按标准方法，在560℃马弗炉中灼烧。

总挥发性固体的损失量也可通过测定分批式反应器的失重来确定。先确定反应器的容器重，在装入底物后称出反应器的重要。以后每星期称二次反应器的重量。重量的损失可归因于水份的蒸发，这可经计算进行估计，以及有机物转化为甲烷和二氧化碳。

挥发酸:

挥发酸是用一台Gow Mac 750火焰离子检测的气相色谱仪进行测定。此法可测定个别挥发酸。柱为6英尺长、直径为1/4英寸的玻璃螺旋管。柱内填充物为80/100目的Chromsorb 101 (聚苯乙烯型多孔珠型载体)。

柱操作温度为168℃，检测器和进样器的温度为210℃，载气用氮气，流速为25cm³/分，进样是用一支5μl Hamilton标准注射器。

样品是用等量的水稀释一部份半固体试样，酸化后，在4℃放置60分钟，然后在10³ rmp离心10分钟，吸出上清液，将上清液的pH调至1，然后再在10³ rmp离心5分钟，又将上清液倒出，冰冻，作将来分析用。

结 果

可行性研究

探讨厌氧干发酵的第一步是可行性研究以确定在总固体浓度大于20%时能否发生厌氧发酵。在一个液体反应器中加入总固体浓度为25%的麦秆和乳牛粪的混合底物，逐渐使总固体浓度达到25%。在这个用乳牛粪和麦秆作底物的试验室规模(4.5升)的反应器中，固体滞留时间为20天或10天。图2表明以这种操作方式，反应器中pH和产气量变化的情况。在操作的第一个阶段，这个阶段持续了40天，其固体滞留时间为20天，获得典型的产气率为6—8升/天。在以后的20天

中，虽然SRT为10天，负荷增加了一倍，而产气率却迅速地降为大约4升/天。在下一个操作阶段中，反应器的进料浓度为25%，滞留时间恢复为20天，其结果是在降低负荷后

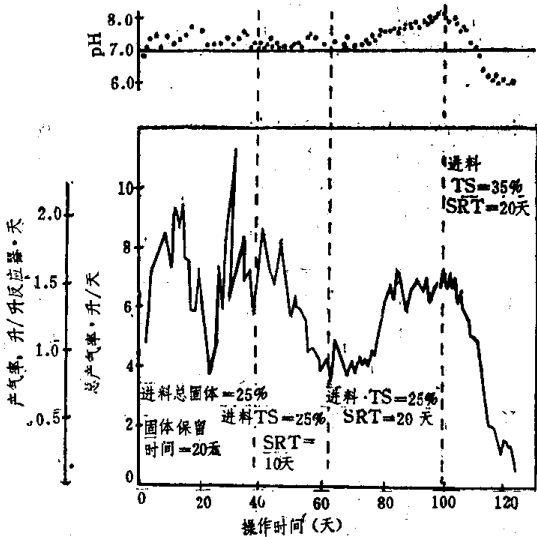


图2 实验室完全混合式反应器中产气量和pH随时间的变化情况

的20天内产气量恢复到6—8升/天范围。当操作的进料总固体浓度为25%，固体滞留时间为20天时，反应器产气率为1.6升/升反应器/天，这相当于每克挥发性固体产生200毫升的气体(3.5立方英尺/磅挥发性固体)。气

表 3 液体反应器和半固体反应器数据的比较*

参 数	液体反应器			半固体反应器	
进料总固体含量(百分率)	2.5	5.0	5.0	25.0	25.0
固体滞留时间(天)	20	20	10	20	20
pH 范围	6.4—6.7	6.6—6.7	6.7—6.8	7.4—8.0	7.2—7.5
产气量(升/天)	1.45	2.64	3.46	7.20	4.35
每天每单位体积产气量 (升/升反应器/天)	0.36	0.66	0.86	1.60	0.96
负荷率(克VS/升反应器/天)	1.10	2.20	4.40	7.86	15.70
(公斤VS/立方英尺/天)	0.07	0.14	0.28	0.49	0.98
加入的单位底物的产气量 (升气体/克加入的VS)	0.32	0.30	0.20	0.20	0.06
(立方英尺气体/磅加入的VS)	5.12	4.80	3.13	3.25	0.96
气体组成(CH ₄ /CO ₂)		55/45		52/48	47/53

* (1) 所有产气数值校正到标准温度及压力
(2) VS=挥发性固体
(3) 所有反应器操作温度为35℃

表 4 用于厌氧干发酵含水量研究的分批式反应器的内含物, 初始总固体和初始体积

反应器	底 物(湿重)	初始总固体	初始体积
I	2000g 新鲜畜粪 1300g 自来水 330g 接种物	9.6%	3.50l
II	2200g 自来水 1000g 新鲜畜粪 140g 干畜粪 330g 接种物	9.6%	3.50l
V	1250g 新鲜畜粪 105g 干畜粪 330g 接种物	20.2%	1.60l
VI	1000g 新鲜畜粪 135g 干畜粪 330g 接种物	22.2%	1.45l
VII	850g 新鲜畜粪 150g 干畜粪 330g 接种物	24.5%	1.30l
VIII	700g 新鲜畜粪 185g 干畜粪 330g 接种物	30.0%	1.10l
IX	660g 新鲜畜粪 185g 干畜粪 330g 接种物	32.2%	1.05l
X	585g 新鲜畜粪 216g 干畜粪 100g 接种物	34.9%	1.00l
XI	382g 新鲜畜粪 234g 干畜粪 100g 接种物	41.3%	1.00l ^a
XII	382g 新鲜畜粪 250g 干畜粪 100g 接种物	44.8%	0.95l ^a
XIII	270g 新鲜畜粪 280g 干畜粪 100g 接种物	55.8%	0.80l ^a
更小尺寸的反应器			
A	60g 新鲜畜粪 110g 干畜粪 25g 接种物	59.2%	0.20l ^a
B	25g 新鲜畜粪 115g 干畜粪 25g 接种物	68.5%	0.20l ^a

a) 估计数,

表 5 研究含水量的分批式反应器中测得的数据一览表

	初始总固体 (%)	完成时间 (天)	固体消耗 (克)	产气量 (升)	产甲烷量 (升)	气体/耗克 VS (升)	甲烷/耗克 VS (升)
I	9.6	80	151.5	102.1	60.8	0.68	0.41
II	9.6	90	140.0	93.0	56.6	0.68	0.41
V	20.2	105	139.4	100.6	58.9	0.74	0.41
VI	22.2	125	138.8	100.5	56.7	0.72	0.41
VII	24.5	130	125.0	93.5	50.2	0.75	0.40
VIII	30.0	150	125.5	95.1	51.6	0.76	0.41
IX	32.2	250	148.7	95.6	54.0	0.66	0.36
X	34.9	a	117.0	61.6	29.4	0.53	0.25
XI	41.3	a	87.6	53.7	25.0	0.61	0.28
XII	44.8	a	55.2	44.2	15.7	0.79	0.28
XIII	55.8	b	25.0	14.6	3.5	0.58	0.14
A	59.2	c	2.3	2.4	0.4	1.04	0.17
B	68.5	c	2.0	0.9	0.2	0.45	0.09

注 a 250天后反应器停止 b 140天后反应器停止 c 35天后反应器停止。

体组成成为52%的甲烷和48%的二氧化碳。表3是与一个相同底物,但总固体浓度为5%的湿发酵系统的比较情况。

含水量的研究

利用若干个分批式反应器,用同样的底物(干的和新鲜的畜粪),总固体量从10—70%范围内,试验含水量变化对厌氧发酵的影响。表4列出了反应器的含量。在这些反应器中都含有相同重量的可生物降解的挥发性固体的底物。含水量对厌氧发酵的影响可从表5中每一反应器得到的数据看出,当反应器中的底物含水量减少,可生物降解的有机物质达到95%的分解所需的时间增加了。然而,所有反应器用总固体浓度为44%(含水量56%)或少一些启动,每消耗一克挥发性固体所产生的气体和甲烷量是相似的。

产气量、产甲烷量以及底物利用的累积曲线说明了含水量(总固体含量)对厌氧发酵的影响。图3是总固体浓度为10—55%的10个反应器总产气量对时间的曲线。图4是10个反应器总甲烷产量对时间的曲线。图5是10个反应器底物利用情况的曲线。每个反应器用相同的原料为底物,具有相同量可生物降解的挥发性固体。

这三种曲线有相似的形状,将总固体浓度低于30%的反应器归为一组,在总固体浓度30%与35%之间出现一个明显的不同。总固体浓度高于35%,产气量、产甲烷量以及底物利用情况表明,反应器工作效率下降;总固体为55%时反应器效率最低。

挥发酸水平列于图6,与产气量、气体组成、pH值一样,挥发酸水平也同样受含水量的影响。增加总固体的浓度,挥发酸水平增加,初始总固体浓度为55%时,反应器中以乙酸计算达到30,000mg/l以上。总固体浓度超过55%,挥发酸水平下降,总固体浓度为70%的反应器中以乙酸计算仅达到14,000mg/l。在半固体反应器中测得的酸水平实质上比液体反应器更高。

抑制作用的研究

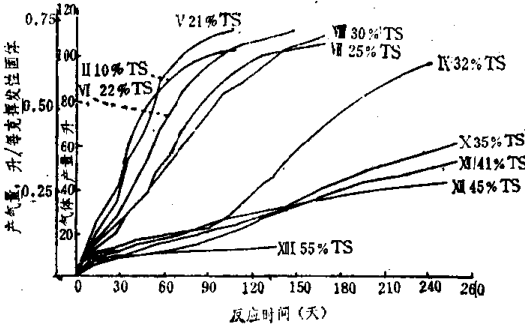


图3 研究含水量的分批式反应器中总产气量对时间的曲线

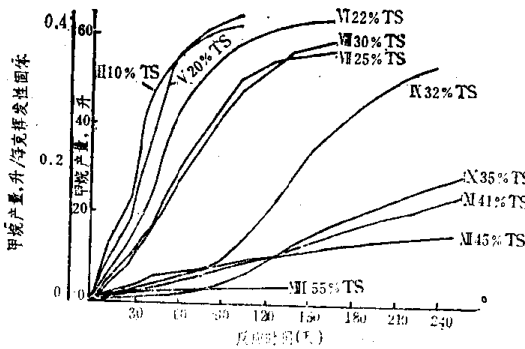


图4 研究含水量的分批式反应器中总甲烷产量对时间的曲线

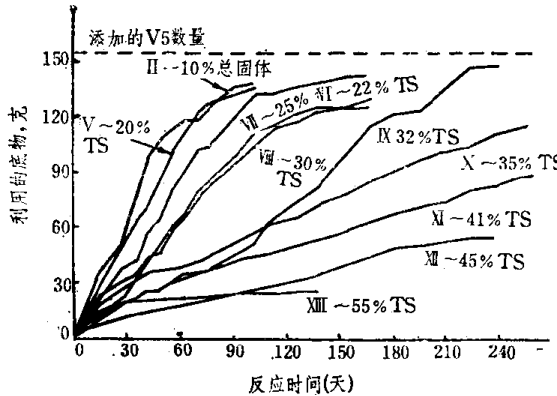


图5 研究含水量的分批式反应器中总失重(底物利用率)对时间的曲线
添加的可生物降解的VS量占TS的%

影响厌氧干发酵所要测的第二种参数是氨浓度。表6表明了研究含水量的分批式反应器中,氨态氮和游离氨浓度。显然,增加总固体浓度(降低含水量),氨态氮浓度也随之增加。随着总固体浓度增加至32%,游离氨浓度逐渐增加。总固体浓度高于32%时,由于初始pH低,所以游离氨浓度下降。

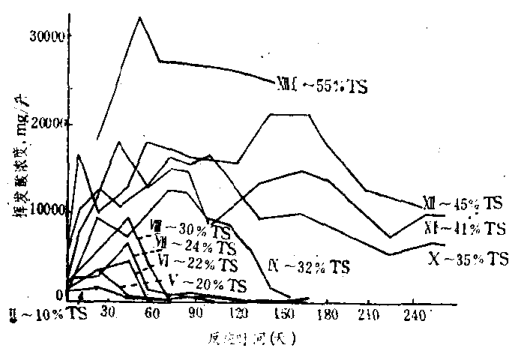


图6 研究含水量的分批式反应器中挥发酸浓度(毫克/升)对时间的曲线

反应器运转由于氨浓度而引起的影响并不象受总固体水平那样严重。图7和图8表明了总固体含量相同而氨态氮浓度不同的产气量。进行氨态氮研究的反应器其中底物是用报纸和乳牛粪。初始总固体浓度为10%时, 6000mg/l的氨浓度的反应器产气速率比氨浓度为600mg/l快。总固体为25%时, 600mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ 的反应器产气量最大。但是, 6000 mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ 的反应器产气量超过 3000mg/l $\text{NH}_3\text{-N}$ 反应器的产气量。

底物的氯化物浓度也具有相似的情况。表7表明了研究含水量的反应器中氯化物的浓度。可以看出, 当增加总固体浓度, 氯化物浓度也随之增加。

表 6 在研究含水量的分批式反应器中氨态氮和游离氨浓度

反应器	初始总固体(%)	初始氨态氮(mg/l)	初始游离氨(mg/l)
I	9.6	1200	49.4
II	9.6	580	9.9
V	20.2	1560	52.3
VI	22.2	1480	77.3
VII	24.5	1535	123.9
VIII	30.0	1680	87.7
IX	32.2	2460	303.1
X	34.9	3385	14.7
XI	41.3	3775	16.4
XII	44.8	3045	8.4
XIII	55.8	2585	17.7
A	59.2	4935	207.6

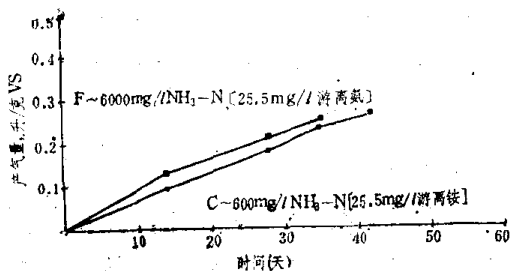


图7 不同氨态氮浓度下, 10%TS分批式反应器中总产气量对时间的曲线
底物是报纸和畜粪

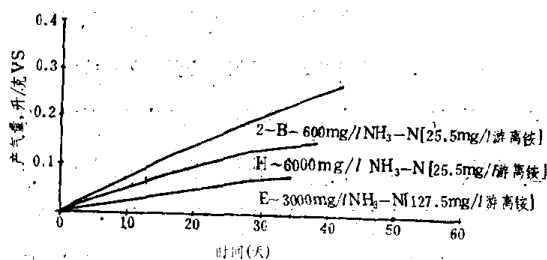


图8 在不同氨态氮浓度下, 25%TS分批式反应器中总产气量对时间的曲线
底物是报纸和畜粪

增加氯化物的浓度不如增加总固体浓度对反应运转的影响那么严重。用于氯化物研究的反应器中的底物是报纸和乳牛粪。图9和图10列出了在相同总固体含量下, 不同的氯化物浓度的产气数值。总固体为10%时, 实际上所有的反应器产气率相同。总固体浓度为25%, Cl^- 浓度为3000mg/l 和1500mg/l 的两个反应器产气率基本相同。 Cl^- 浓度为6000mg/l 和500mg/l 的两个反应器产气率低于前面二个反应器。

中试规模研究

用一个装有稻草和从牛粪厌氧发酵器流出液为接种物的 4540 升 (1200加仑) 的圆柱形罐进行实验。其总固体浓度接近25%。图11表明了一个时间周期为6个月的反应器中产气量, 甲烷含量和pH值变化的情况。日产气量上升到1700升/天。经过6个月逐渐下降到280升/天。在初始的启动问题解决之后, 气体的甲烷含量始终保持在50%以上。挥发酸浓度从没有超过 10^3mg/l 。这个数值与总固体浓度为25%的试验室的反应器相似。从数值上可看出, 中试规模反应器的性

表 7 在研究含水量的分批式反应器中氯化物浓度的测定

反应器	初始总固体浓度 (%)	氯化物浓度 [100天 (mg/l)]
I	9.6	725
V	20.2	1395
VI	22.2	1920
VII	24.5	2440
VIII	30.0	2880
3A	32.3	3140
IX	32.2	2880
X	34.9	3930
XI	41.3	4190

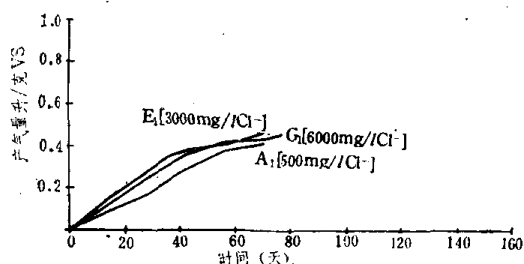


图9 在不同的氯化物浓度下10%TS分批式反应器中总产气量对时间的曲线
底物是报纸和畜粪

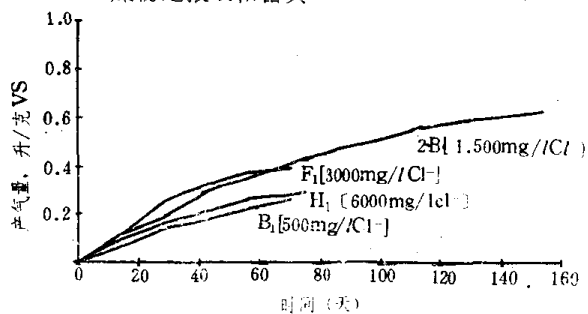


图10 在不同氯化物浓度下25%TS分批式反应器中总产气量对时间的曲线
底物是报纸和畜粪

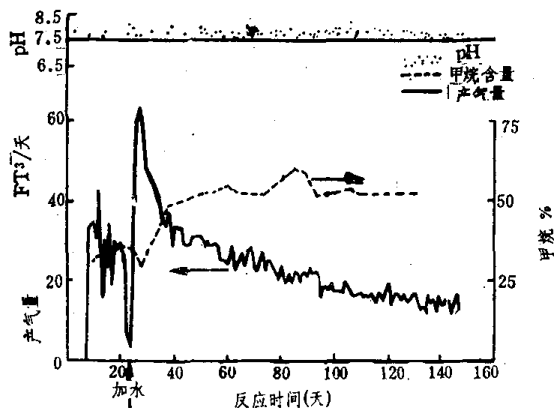


图11 用30%TS起动的中试反应器的产气量、气体成分和pH的变化

能在这范围内可根据试验室的反应器的数值来预测。

讨 论

数据表明, 增加总固体含量(减少含水量)导致厌氧发酵反应速度减慢。这可以从底物利用率降低, 产气和产甲烷量的减少所表明。检验挥发酸的数据, 并将这些数据和甲烷产气率相比, 发现在酸形成受到抑制之前, 含水量减少影响了甲烷的形成。总固体浓度在30%到35%之间, 产甲烷量大幅度降低。而挥发酸浓度却增加了。当总固体浓度为55%时, 挥发酸达到33,000mg/l。总固体量超过55%, 产酸量减少的情况见图12。产酸量下降说明不是水解反应就是产酸反应受到影响。因此, 在两个不同的含水量水平上, 厌氧发酵的不同步骤受到抑制, 首先在总固体浓度为30—35%之间产甲烷受影响。其次, 总固体浓度在55%以上时, 产酸受影响。

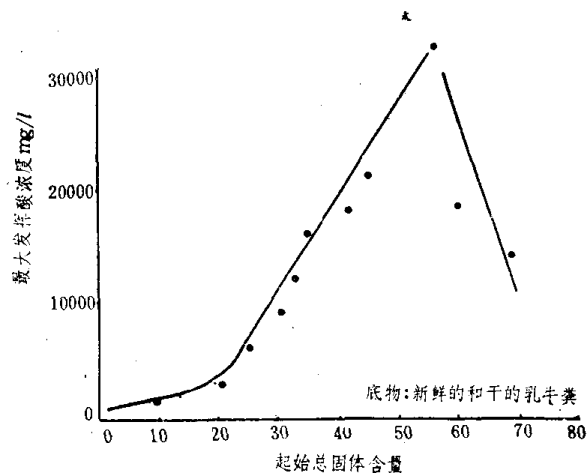


图12 研究含水量的分批式反应器最大挥发酸浓度对起始TS含量的曲线
底物是新鲜的和干的乳牛粪

数据表明, 增加底物的总固体浓度较之由于增加总固体含量而导致氨态氮或氯化物

浓度的提高对厌氧发酵影响更大。其精确度达95%的反复多次的回归分析,进一步确定在这项研究中,干发酵反应器的总固体含量(含水量)氨态氮和氯化物浓度对甲烷产生特性的有效影响。结果表明,对于含水量这个参数,零的假设可予摒弃,而对于氨态氮和氯化物浓度,零的假设不能摒弃。

对分批式反应器的第一级衰减模型可被用来描述在分批式反应器中厌氧干发酵的动力学。对于底物消耗的质量平衡式可以表达为:

反应器内的变化 = 消耗量

$$\frac{ds}{dt} = -KSV$$

这里S = 可生物降解的挥发性固体 (BVS) 浓度, 克/升;

K = 底物消耗率系数, 1/时间;

V = 反应器的体积, 升;

解上式得到下面的平衡式:

$$S = S_0 e^{-kt}$$

将平衡两边取自然对数, 整理后得:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = -kt$$

此处 S_0 = 初始可生物降解的挥发性固体 (BVS) 浓度克/立升。

为了得到不同底物状况的 K 值, 可作出 $\ln\left(\frac{S}{S_0}\right)$ 对时间的曲线。所得直线的斜率

是速度常数 K。K 值代表特定条件下的总消耗系数。由于乳牛粪是一种复合底物, 它的一些成份可迅速地被使用, 而另一些成份可以保留较长的时间; 因此, K 代表底物全部组份的平均值。

图13是反应器的初始总固体浓度对 K 值的曲线。此图表明了总固体含量是如何影响底物的利用率。趋势是“K 值随总固体浓度的增加而减少”。湿发酵(初始总固体浓度为10%)与干发酵中最湿的那种浓度(初始总固体浓度为20%)之间的K值有很大的差别。随着反应器中底物总固体含量的增加(减少

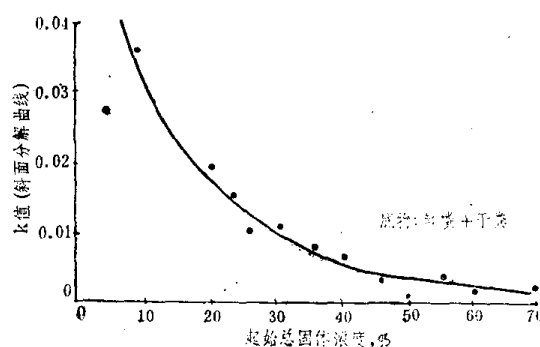


图13 研究含水量的分批式反应器K值对起始TS含量的曲线

底物是新鲜的和干的畜粪

含水量), K 值将趋向于零。总固体浓度超过55%时, 反应器斜率的值为 0.001。这表明厌氧发酵过程进行得很缓慢。

结 论

从这次研究的结果, 可得出下列结论:

1. 有机残余物的总固体浓度在20%以上可进行厌氧发酵产生甲烷。

2. 初始总固体浓度小于或等于40%, 如果有足够的时间, 干发酵和湿发酵一样进行得很完全。产气量, 产甲烷量以及底物降解量将与湿发酵完全相同。

3. 在以畜粪为底物的混合物中, 总固体浓度在30%以上产甲烷量减少。总固体浓度在40%以上, 甲烷的形成进一步受到影响。所产生气体的甲烷含量从未达到50%。

4. 总固体水平对产酸的影响比对产甲烷的影响更大, 当固体浓度为55%时, 测得挥发酸浓度达到最大值。总固体浓度大于55%时, 产酸量降低。

5. 用一个装有底物为麦杆, 接入乳牛粪厌氧消化器的流出液的中试规模分批式反应器, 其中总固体浓度为25%, 产甲烷周期为6个月以上。

邓亚丽译自《Biotechnol. Bioeng. Symp.》,

№10, p43—65(1980), 张光来校。

厌氧干发酵工艺的扩大研究*

W. J. Jewell

摘 要

目前,干燥的农作物残体,是最大的可利用的生物量,象麦秆这类物质,应用传统的湿发酵是很有限的,已经找到了一种新的更简易的,可纳入农作物生产体系的方法,此法只需较少管理,即干发酵法。干发酵方法是在田间收集和利用农作物秸秆的方法。目前,大量的工作已完全确定了利用作物残体生产沼气系统的主要参数和可行性。

最近,从20升、200升和500升小规模发酵器所得到的结果表明,除了注意控制含水量外,只需加些少量的接种物和化学缓冲剂,就可使玉米秆、麦秆和秋草中的固体物有效地转化为沼气。随着工艺条件的降低,简易干发酵器就可用于农村或有中心能源设施的地方。因此,迅速推广这项技术是有根据的。目前设计了一个体积为110立方米的发酵器,用麦秆为原料,温度在35℃,最初干物质含量为25%。100多天以来,发酵的产气量是十分恒定的与相同条件下的小规模发酵实验的反应速率相似。在气温低于0℃的冬天,可以观察到发酵器内有自热现象。在280天以内,发酵过程最后化验表明,生物可降解挥发性固体的90%被转化了,沼气产气率是0.25容积/容积/天。因此,按比例加大的麦秆干发酵取得了成功,但要将这些数据变成实际能量生产系统还需要许多其它资料。

引 言

如麦秆、玉米秆这类农作物残体可以作为一种再生燃料的重要来源。这些残体通常留在田里被腐解,然后成为土壤腐植质的一部分。将每公顷的残体收集起来生产能源,价值可高达600美元,或者说,每年每公顷产生的能量约相当于20桶石油,挖掘这种潜能还需要做大量的研究工作。

由于这些农作物残体具有“干”的特点,收集和运输到产能地方,便于农村利用和建设能源中心。由于常规湿发酵用不好处理的农作物秸秆作原料,需要复杂的和投资大的生物量转换系统。近几年,康奈尔大学已进行了大规模工作,目的是为了确定另一种转换过程,以便在农村规模,或大的装置中心有效地利用各种农作物残体(Jewell及其同事,1982)。干发酵方法属于没有自由水或挤压水的作物残体的厌氧甲烷发酵。虽然,已进行了大量的小规模试验,但扩大的试验工作已经完成,并将在本文内予以讨论。

实验途径和背景

康奈尔大学研究组的基本想法是利用目前农业现有设备所收集到的各类农作物残体,当前,陆地上可用来产能的大多数生物质都是比较干燥的。在美国,农作物籽粒收获后以谷类作物秸秆和玉米秆为主,每年残留几百万吨在田间。

早期的实验表明,由于基质的特点为干

* 本文系作者在1982年10月于墨西哥城召开的«Simposio Avances en Digestión Anaerobia»上作的报告
——编者

物质含量约30%，因此基质的转化速度和转化效率受到限制(Wujcik, 1980)。在厌氧发酵中，挥发酸累积一直上升到干物质的60%。从而得到将各种农作物残体转化为沼气的可行方案。在过去几年内，重点研究探索沼气转化最大干物浓度的必需条件，所测定的参数包括三种温度(25℃、35℃、55℃)，三种基质(玉米秆、麦秆和秋草)，重点考察参数是所需要的含水量、pH控制条件和接种物。其它影响转化过程速率和效率的重点参数有密闭性与接种物的来源和性质。为测定这样多的参数已进行了数百次试验。反应器的规模由不到1升至5立方米的中试，直至本文所报导的110米³的反应器。

设计目的

干发酵设计的总目标是确定一种采用作物残体生产沼气更简单有效的方法。本设计的具体目的是：①提出一个消化农作物残体的可行性分析方法，以证实以干的，未经处理的农作物残体的厌氧发酵潜力；②应用实验室试验、小试和中试，以确定干发酵动力学，以及诸如接种量这类主要可变因素的影响；③研制出一个耗资最少的生产性规模的干发酵设计；④在大规模生产上来验证这一设计。

小规模试验结果

对于小规模实验的讨论，已经在其它的刊物上发表(Jewell 和同事, 1982)。在开始研究作物残体的转化时，很明确，主要问题是使用一种反应器在降低生产成本的同时，如何提高各种作物残体的产气率。对作物残体的转化，早期已做了大量工作(Buswell 和 Hatfield, 1936; Lesage 和 Abeit, 1952)，但是只有几次研究提到过在干发酵中，对效率和产气率进行预测和控制的方法。从环保方面的研究也清楚地表明回收沼气的潜力很大，但是对于可控的反应器来讲，它的产气速率太慢了。因此，研究干发酵的目的是确定提高产气率以及改进发酵器效率的条件。

从经济观点出发，用于控制pH所需的

添加物或接种量应尽可能减少，早期实验包括添加缓冲剂控制pH，但是，自认识到添加入任何缓冲剂都是得不偿失，就做了消除pH影响的实验。使用钠的碱物质也是行不通的，因它会重新循环到土壤中去。虽然小规模研究尽可能地保持了原有的干燥程度，但水的利用效果对于干发酵的成功还是有很大的影响。当基质总固体浓度大于总湿重的25%时，就需仔细操作并且要加大接种量和添加缓冲物质，特别在35℃时更应如此。密度大似乎可减少接种量和缓冲剂的需要量，这样，就可得到在较高固体浓度下正常发酵的反应器。嗜热菌消化产生了最惊人的结果，在60天至70天内，基质几乎全部转化，产气率达6—7体积/体积·日，即使在接种低于需要量时，也同样得到高的产气率。然而应用嗜热菌干发酵出现了令人感兴趣的问题，如关于产气率、操作和维护系统所需条件如何评价的问题，以及各种作物残体如何进料及管理等问题。过份强调嗜热菌消化可能使有机物的生物降解受到破坏，因能发生物理化学反应(褐色反应)，还会产生强烈的不适气味，这在许多嗜热菌的消化试验中都曾观察到。

一年内进行深入细致的小规模 and 中间试验的评价数据表明，可以进行扩大的干发酵试验，利用麦秆为基质，不添加任何缓冲剂，同样产生沼气的另一个诱人的方法。因此，在试验结束之际，我们用麦秸迅速设计了扩大试验，情况如下。

材料与方法

扩大试验所用麦秆分析成份列于表1。

麦秆的生物可降解部分是采用化学分析技术方法计算(Chandler 及其同事, 1980)，麦秆中挥发性固体的平均含量为56%，长时期的实验(420天以上分批分解)表明，在35℃半连续进料操作时所测得的麦秆中的生物可降解挥发性固体的含量是51%，最高67%。在三种不同温度下，经四次长时期的试验所测得的生物可降解部分平均为59%，

表1 中试干发酵中使用的麦秆和
接种物纤维成分和特性

参数	数值*
灰份	5.00
纤维素	42.70
半纤维素	29.40
木质素	9.60
粗蛋白	7.50
生物可降解组分	0.56
接种物生物可降解组分	0.54

* 所有数值以总挥发固体的百分比表示。

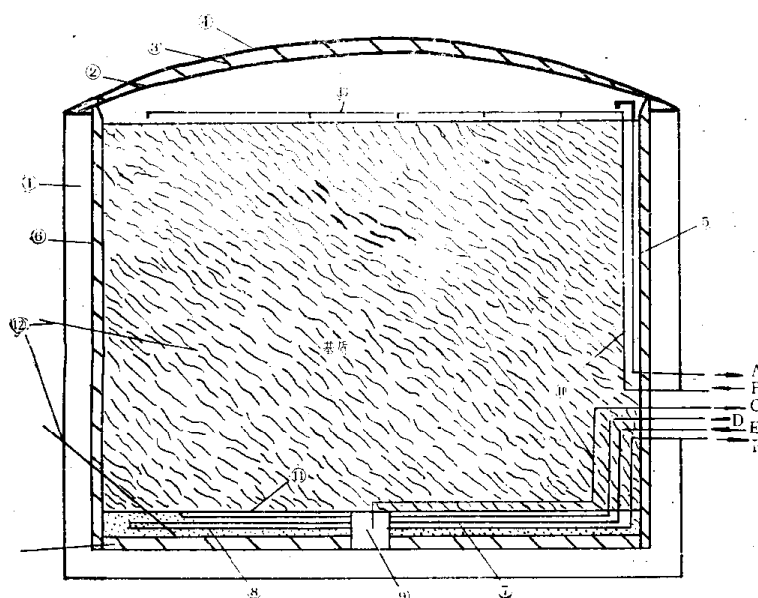


图1 放大至110m³的干发酵反应器简图

- 1 直径20'高16'混凝土罐
- 2 36密耳Hypalon(海勃隆)罩
- 3 6"纤维玻璃绝热层
- 4 6密耳聚乙烯塑料(两层)
- 5 4"可塑性排气管
- 6 3"氨基甲酸乙酯喷涂隔热层
- 7 4 1/2"泡沫玻璃隔热层
- 8 砂砾排水床
- 9 2"黑钢加热格栅
- 10 渗滤液再循环管
- 11 渗滤液再循环分配格栅
- 12 通气格栅
- 13 控制探测器
- A 渗滤液再循环排出泵
- B 渗滤液再循环吸入泵
- C 通气输入格栅
- D 供热格栅
- E 热反回格栅
- F 沼气排干贮气柜

通过观察, 温度无显著影响, 牛粪和接种物混合发酵, 最终接种物干重比基质干重(S/F)为0.3。最初的加水量是25%, 由于发酵器内没有出现游离水循环, 便于控制温度, 因而在中间试验时, 再增大水量, 最终使干物质浓度为21%。

干发酵装置如图1。虽然扩大试验罐是绝热的, 但设计干发酵时, 不想用图1那样的刚性罐结构, 应该考虑投资少的方案。

设计110立方米干发酵装置时, 就考虑到在发酵器底部设置加热循环喷雾系统; 这是控制温度两个方法中的一个, 另一个方法是加热循环气体。这也编入设计方案中。气循环的通风系统也编在前后处理中。这一方案最初没有试验过。此一设计的结构和反应器操作的进一步详述, 参见Jewell 和同事们的工作(1982)。

从当地购买的麦秆被投入反应器, 紧紧打捆的铁丝在放好后被除去, 以便最后出料容易操作。加入反应器的麦秆和接种物的总量列于表2。

加入沼气池湿基质的总量大约是42,000公斤, 估测固体的平均含量为26%。由于捆包密实、接种物(消化粪便)流动缓慢, 干物质的含量和密集度在大规模发酵池内差异较大。虽然投料时很注意, 但装料的密度也达到了102公斤/m³。在中试反应器中麦秆切碎, 疏松堆料也可达到相同的密度。故采用捆绑麦秆, 并小心堆料。不会得出物质的密度增加的结果。

结 果

110 立方米干发酵器进行麦秆中温试验, 运转和进行严密的监测达100天, 其后维修, 中断了七个月。因此, 此处提供的为最初100天的详细资

表 2 麦秆在 110M³ 放大的干发酵器中试验运行的起始组分

参 数	固体含量	总 数
基质湿重		9445 公斤
TS	90.5%	8548 公斤
VS	86.3%	8150 公斤
生物可降解的 VS	54.3%	4426 公斤
凯氏总氮(估计值)	10.0mg/g VS	81.6 公斤
接种物量		30457 升
TS	7.26%	2146 公斤
VS	5.96%	1762 公斤
TKN	65.8mg/g TS	141.2 公斤
NH ₄ -N	37.4mg/g TS	80.3 公斤
碱度(CaCO ₃)	29.3mg/g TS	62.9 公斤
水		2252 升
总湿重		41247 升
总 TS	25.9%	10694 公斤
总 VS	24.0%	9912 公斤
总 TKN	5.4%	222.8 公斤
总 NH ₄ -N	1.9%	80.3 公斤
组成物体积		103.9m ³
组成物密度 TS	102.9 公斤/m ³	
组成物密度 VS	95.4 公斤/m ³	

料。而最后结果是经 280 天发酵后测试的数据。

头 100 天产气量示于图 2, 如同小试和中试所观察到的一样, 产气量没有出现峰值, 在第三天, 产气量最高峰是 0.4 体积/体积·天, 然后就开始下降。这是由于接种物透入基质不够, 内部产热缓慢, 使温度下降所致。不幸的是再循环水的加热装置失效, 因此在最初阶段, 没有游离水。在第 21 天和 27

表 3 中温 110M³ 麦秆干发酵器运行 100 天的数据

基 质	麦 秆
最初基质体积 (m ³)	104
累积沼气体积 (m ³)	2594
累积甲烷量 (m ³)	1226
沼气(体积/体积·天)	0.25
甲烷(体积/体积·天)	0.12
累积消耗甲烷 (m ³)	289
TVS 分解的百分比	26.4
加入每克 TVS 的 CH ₄ 升数	0.118

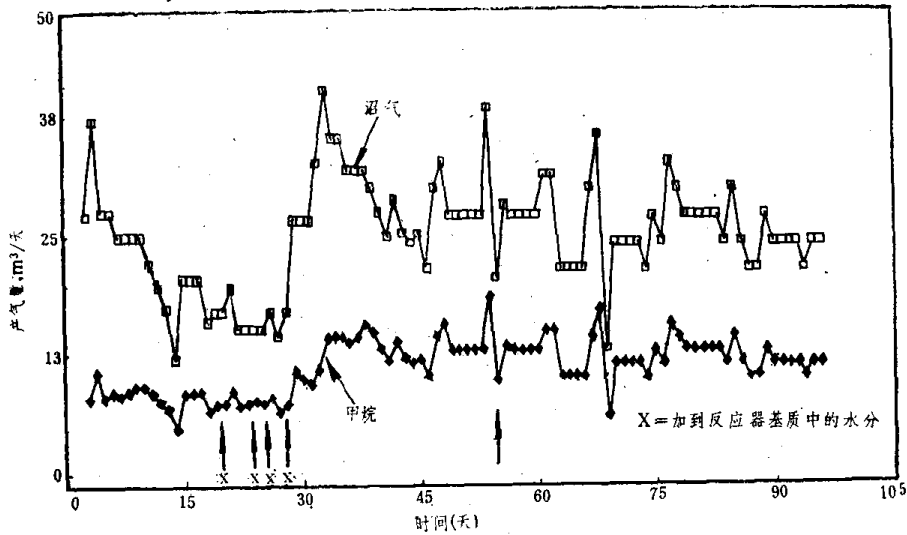


图2 110m³ 中温麦秆干发酵器的日产气量和甲烷量

天之间、加入了9500升水到发酵器中, 使它产生沥滤液, 沥滤液加热并循环使接种物达到了均匀的分布。发酵器中部和顶部温度间的关系如图 3 所示, 虽然发酵器内部的能量

平衡难于达到, 但温度分布曲线表明, 维持整个反应器的发酵料的温度所需能量是很小的。在第34天关闭加热器, 第40天沥滤液不再循环。可以看到, 顶部温度开始缓慢下