

气 沼 外 国

第 七 集
目 录

科学技术文献出版社重庆分社

国外沼气

第七集

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132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: 4 字数: 10万
1987年3月第一版 1987年3月第一次印刷
科技新书目: 141—280 印数: 1830

统一书号: 16176·130

定价: 0.90元



国外沼气

1986年

第七集

目 录

果酒厂废水发酵生产甲烷·····	K. V. Lo. 等(1)
用于甘蔗糖蜜釜馏物厌氧处理之 UASB 反应器·····	F. Sánchez Riera 等(5)
用固定床厌氧反应器处理农产加工废水·····	Ing. Paol Sanna 等(10)
连续厌氧发酵过程的建模与自适应控制·····	G. Bastin 等(13)
高浓度废水的高温厌氧消化·····	W. M. Wiegant 等(20)
家禽粪的厌氧消化: 产气量随进料浓度及氨态氮水平而变化·····	A. R. Webb 等(27)
水解、产酸和产甲烷的动力学对提高家畜粪便产沼气的影晌·····	R. Ferrara 等(36)
大型养猪场的厌氧消化·····	N. E. H. Fielden(40)
牛粪厌氧消化器中细菌的分离和细菌的纤维素分解活性以及几种梭菌 的特性·····	V. K. Sharma 等(43)
用辅酶F ₄₂₀ 分析评价厌氧消化器的性能·····	T. N. Whitmore 等(55)

文 摘

TK 6
2.7

果酒厂废水发酵生产甲烷

K.V.Lo P.H.Liao

摘要: 于35℃和水力滞留4天下, 研究过筛的奶牛粪便和酒厂废水的混合物的实验室规模的固定膜反应器。在负荷率为7.78克VS/升/天 (VS=挥发固体) 时, 最高甲烷产率达到8.14升CH₄/升/天, 相当于甲烷产量1.048升CH₄/克VS加入量。用果酒厂废水和过筛的奶牛粪便的混合物作为对厌氧反应器的进料比用单一过筛的奶牛粪便的总甲烷产量有明显的提高, 生物降解效率随果酒厂废水向过筛的奶牛粪便中加入而提高。

前 言

Lo等报导了利用过筛的奶牛粪便并采用固定膜反应器的设计能改进消化系统的性能。经固-液分离粪液的预处理法提高了反应器的效率, 对于处理一定量的废水来说, 便可酌情减少反应器的容积。这种允许产甲烷菌保留在消化器上的固定膜反应器的设计, 表明了比常规全混合反应器具有产生更大数量甲烷的能力, 此外, 固定膜反应器对营养物的超负荷或从一种废水改变为另一种废水都是能够承受的。

用混有家畜粪便的含碳物质能提高甲烷产率。迄今, 研究的含碳物质已从生物降解高的底物, 如糖蜜酒精釜馏物, 转向于低消化度的农作物下脚料, 如稻草和玉米秸。Hashimoto 报导, 当含碳物质与家畜粪便混合时可概括为几种机制, 即在低C:N比时, 添加碳以降低氮的抑制作用便促进甲烷产生; 在高C:N比时, 添加碳降低甲烷产量, 氮便成了限制营养物。用混有比粪便更可生物降解的含碳底物, 能导致随C:N比的提高而增加甲烷产量。

果酒厂废水的处理是一个复杂的问题, 这是由于果酒厂废水具有诸如高的BOD (生化耗氧量), 明显的季节变化和迅速变酸的

趋势以及有气味逸出等特殊事实, 这种酸和气味的产生是由于在厌氧条件下细菌反应所引起的。通常, 果酒厂废水存在着比处理污水和有机废水更困难的问题, 应用厌氧消化果酒厂废水来生产甲烷已由其他人研究到一定程度, 该研究着手探索利用厌氧固定膜反应器处理果酒厂生产设备中的沉积物的可行性, 其目的是研究在35℃时果酒厂废水和过筛的奶牛粪便的混合物的甲烷产率和生物降解效率。

材料与方 法

供试材料

果酒厂废水取自大不列颠哥伦比亚 Surrey的Jordan和 Ste-Michelle 贮酒有限公司。

果酒厂的主要废水是果渣(Pomae)、沉积物(Lees)和釜馏物(Stillage), 加上加工洗涤产生的废水。果渣是干的或半干的, 由部分脱水果皮、种子和果肉组成, 沉积物来自于倒酒中在贮存与陈贮期沉降出来的重石酸盐构成的沉渣, 釜馏物是从材料中蒸馏出全部酒精后的剩余物或釜脚(废物)。釜馏物被分成果酒釜馏物、果渣釜馏物或沉积物釜馏物, 这取决于蒸馏材料的来源。本研究用沉积物釜馏物, 将收集的酒厂废水贮存在

4℃的冷藏室。

该研究用的畜粪取自大不列颠哥伦比亚大学乳牛场厩养的荷兰奶牛群,由4分紫花苜蓿、3分颗粒饲料(含14%蛋白质)和2分甜菜球根组成的定额饲料喂奶牛,无抗生素混合到饲料中去。每周从围栏水泥地板上收集粪和尿,并放等体积的水稀释,以达到约7.5%总固体(TS)和6%挥发固体(VS)含量的粘稠液。将部分粘稠液通过一个摆动筛固-液分离器(Prater VS1-13-1H 偏心轮固定),用2.0毫米筛孔(10号筛眼)产生大致含有3%VS的滤液,然后将滤液送至实验室,使用前于4℃下贮存。

将酒厂废水在与过筛的奶牛粪便混合之前,用自来水事先稀释至3%VS的含量,过筛的奶牛粪便与果酒厂废水以1:1的混合物作为反应器的进料。使用前准备好进料,使混合物中过筛的粪便和酒厂废水应提供相同百分比的VS。

厌氧反应器与操作

柱形反应器(3、6升)是由15.2厘米(6英吋)内径的丙烯塑料管构成,每个反应器内安放支持结构,以提供细菌在其上生长的表面积。支持结构是由编织的玻纤组成,以1.3厘米螺距和27.9厘米高的螺旋构型固定,将其放在距反应器底部大约6厘米和低于操作液面3厘米的位置,支持膜材料表面积和体积比,包括反应器内表面积是110米²/米³。内部搅拌是利用控制次数的蠕动泵,每小时操作15分钟,借助反复循环的沼气来达到。反应器温度利用恒温控制的加热垫维持在35℃。原料由顶部加入经过底部进行回流。产生的沼气进入标定的收集器中取代盐水,收集器与贮气罐连接。每天用标准水银柱压力计作指示,把沼气折算成与大气压相平衡的气体量记录沼气产量,并标记收集器液面位置。

September和March分别自1984年到1985年进行了这方面的研究。填有过筛奶牛粪便的固定膜反应器是一年半前用的,启动

程序和反应器操作在过去的论文中已报导过。本研究每天进料启动并以相等速率维持HRT(水力滞留时间)4天,选择该HRT是基于先前研究的结果,这些研究还指出了可能获得的最高产气率和产气量。

分析

流出物和气样是在稳定状态条件时连续3天选择时间收集,稳定状态条件被限定在产气率为相应恒定值的时期,关于液体和流出物的实验室分析处理是:总固体(TS)、挥发固体(VS)、化学耗氧量(COD)、挥发脂肪酸(VFA)含量和pH,按照“标准法”程序进行,总凯氏氮(TKN)和氨基态氮(NH₃-N)照Schumann等描述的方法,用封闭消化器和Technicon自动分析仪Ⅱ测定。

每天用气密的玻璃采样管收集气体样,气体样和VFA含量均在Hewlett Packard 5890气相色谱上分析,甲烷成分测定用6英尺× $\frac{1}{8}$ 英寸内径(1.83米×3.17毫米)的不锈钢柱,装入80目筛多孔填料(porapak),于80℃下进行,VFA分析用6英尺× $\frac{1}{4}$ 英寸内径(1.83米×6.35毫米)的玻璃柱,用填充碳(carbopack)浓度为0.3%的碳蜡 carbowax和20克分子浓度0.1%的磷酸填入,圆柱的温度置于120℃下,并用1%甲酸饱和载体气体氮。

结果与分析

供试材料的化学特性

作为供试材料的废水和混合物的化学特征列入表1。过筛的奶牛粪便的氮高,COD浓度适中,而酒厂废水有高强度的COD和适度的氮浓度。从文献中知道,果酒厂废水的其它成分包括含有酒精、己糖、蔗糖(葡萄糖和果糖)、有机酸(乙酸、乳酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸和酒石酸)、可溶性蛋

白、肽、痕量的金属和酒石酸盐。在本研究中,描述了与厌氧消化作用有关的化学参数,如VS、氮浓度和VFA。

用自来水将酒厂废水预先稀释成与过筛的奶牛粪便相同的VS浓度,然后将过筛的奶牛粪便和果酒厂废水制成1:1的混合物,这样,在混合物中的过筛的奶牛粪便和酒厂废水便以相同百分浓度的VS提供使用。添加能高度生物降解的含碳底物,如果酒厂废水,可提高的产甲烷效率超出单一过筛的奶牛粪便的消化作用。从过去的研究知道,过筛的奶牛粪便的COD与VS比值是相应恒定值,范围从1.36到1.65。过筛的奶牛粪便和新鲜的果酒厂废水的混合物的COD与VS比值是2.84,在4℃下果酒厂废水贮存二个半月后,发现一些霉菌,混合物的COD与VS比值变化到2.03。这表明,在4℃那样的低温下,也轻微地连续进行着发酵。

甲烷产量

甲烷产量的数据用 CH_4 升/升/天和 CH_4 升/克VS加入量表示,如表2所示。将5和35天的运转期间认为是运转的第一阶段,该阶

段,使用新鲜的果酒厂废水和过筛的奶牛粪便的混合物,在此阶段获得了最高甲烷产率8.14升 CH_4 /升/天。对于36和42天的期间,向固定膜反应器导入3份果酒厂废水和1份过筛的奶牛粪便的混合物,在42天气体产量降至0.99升 CH_4 /升/天后,停止加料。随过筛的奶牛粪便投入其它实验室反应器流出物,便偶然地增加了固定膜反应器恢复产甲烷速率的能力。在圣诞节期间(50至63天)反应器不填料。在64天,再引入1份酒厂废水和1份过筛的粪便到固定膜反应器系统中,8天后,稳定状态的条件重新得以建立。将101和124天的运转期认为是稳定状态控制的最典型代表,在此期间获得甲烷产率2.77升 CH_4 /升/天,直到159天该实验终止甲烷产量仍然是稳定的。如前所述,由新鲜的果酒厂废水配制的混合物的COD与VS比值是高于陈贮的酒厂废水配制的混合物,真菌能利用酒厂废水中易于消化的材料,引起化学变化并导致甲烷产率剧烈下降,Stander报导全规模(full-scale)的厌氧消化器用于处理酒厂酿造废水产生类似的趋势,以30℃和

表 1 果酒厂废水成分分析及变化

参 数	酒厂废水	含有过筛粪便的 新鲜的酒厂废水	含有过筛粪便的 陈贮的酒厂废水*
COD (克/升)	153.5±16.2	91.3±11.2	61.4±1.3
TS (克/升)	6.03±0.08	3.71±0.11	3.59±0.01
VS (%)	5.39±0.07	3.21±0.11	3.02±0.01
总凯氏氮-N (克/升)	1.56±0.07	2.45±0.11	1.93±0.11
氨态-N (克/升)	0.09±0.004	0.33±0.07	0.43±0.11

※在4℃下贮存二个半月后

表 2 甲 烷 产 量

供试材料	负荷率 (克VS/升/天)	甲烷成分 (%)	甲烷产量	
			(升 CH_4 /升/天)	(升 CH_4 /克VS加入量)
新鲜的果酒厂废水	7.8	65.3	8.14	1.048
陈贮的果酒厂废水	7.6	63.5	2.77	0.367
过筛的奶牛粪便	6.4	59.6	0.85	0.132

水力滞留时间7.2天,在纯的废果酒上获得了沼气产量/原料体积比为14—15比1,而贮留过的(Lagooned)废水(陈贮的)得到的比例是2—6比1。

结果表明,果酒厂废水和过筛奶牛粪便混合物的甲烷产率和产量比过筛的奶牛粪便的消化作用要高,过筛粪便的最高甲烷产率是0.85升 CH_4 /升/天,相当于0.132升 CH_4 /克VS加入量。加入果酒厂废水使体积甲烷产率比过筛的奶牛粪便的消化作用提高2.8—9.6倍,甲烷产量(升甲烷/克VS加入量)提高2.8—7.9倍。将果酒厂废水混合到过筛的奶牛粪便中,获得了提高甲烷产量的效果。

过程的稳定性

在本研究期间,也发生了其他研究者所遇到的消化作用的瞬时障碍。Pearson等在实验室消化器中研究果酒厂废水的消化作用发现,在消化器中难以维持活性和充分地浓缩污泥,难以掌握果渣釜馏物废水的酸度和增强有机物负荷,他们报导了在稳定状态条件下进行达2周或2周以上时间的消化作用,无可抽提酸的增加或pH的下降便迅速突然地坠落。关于几乎同时中止这个处理过程,尚未提出圆满的解释,认为在消化过程的期间内有毒的底物能够发生,并且这些底物逐渐积累,最终能超过有毒的临界值。在该研究中,在运行的第二阶段当固定膜反应器发生紊乱时,观察到挥发脂肪酸浓度的突然提高和pH下降,以乙酸盐计的VFA浓度积累达7880 ppm,而只产生了少许沼气,停止进料4—7天后VFA浓度逐渐地恢复到它以前的水平。在此阶段,平均的流出物VFA浓度的乙酸、丙酸和丁酸计,分别为1518、863和312ppm,但在运行的第一阶段,对于投入

新鲜的果酒厂废水和过筛的奶牛粪便的混合物,以乙酸计的VFA浓度是在120和140ppm之间。

值得注意的是,当投入料从纯的过筛的奶牛粪便改成酒厂废水和过筛的奶牛粪便的1:1混合物时,运行5天后,便达到了稳定状态的沼气产量。这个应答的例子,清楚地说明厌氧固定膜工艺对变化的投料的适应性。

生物降解效率

生物降解效率的特征表现为COD、TS和VS的降低。本研究中,25—36%的VS降解成甲烷和二氧化碳,在形成的沼气中甲烷含量62—72%,COD的减少量是在46%和70%之间,生物降解效率随着果酒厂废水向过筛的奶牛粪便中加入而提高;在相同操作条件下,过筛的奶牛粪便的COD、TS和VS的减少量大约是20%。

结 论

该研究表明,用厌氧固定膜反应器能有效地处理果酒厂废水和过筛的奶牛粪便,该研究的主要结论如下:

- 1、证明了固定膜反应器能适应不同的投料;
- 2、用与粪便配合的果酒厂废水,能获得超过单一过筛的粪便的总甲烷产量;
- 3、生物降解效率随着果酒厂废水向过筛的奶牛粪便中加入而提高。参考文献18篇(略)

周开孝译自《Biomass》,1986,9, №1,

19—27

用于甘蔗糖蜜釜馏物厌氧处理之UASB反应器

F. Sánchez Riera等

研究了在阿根廷产糖区把UASB原理应用于酒厂釜馏物之厌氧处理。列示了用100-L UASB反应器处理COD值在35和100g COD/升之间的釜馏物所得的结果。采用了平均去除75%的COD和每天产沼气(平均含甲烷58%)超过9升/升的装料速度直到24g COD/升/天。污泥颗粒的沉降速度分布可以作为生物质团块良好形成的指标。不进料和在大气温度(20—24℃)时,此系统良好地承受了中断数月的状态。

导 言

甘蔗糖蜜发酵生产酒精的工厂之副产物——釜馏物的处理所出现的问题已成为许多研究的课题。用接触工艺和厌氧滤器的厌氧处理已与厌氧后处理相合而得到令人振奋的结果。但是,采用已有方法之可行性,不仅取决于各釜馏物特有的问题,而且亦与该地区特有的经济问题有关。

来自不同酒厂的釜馏物之分析表明,各厂之间有很大的变异性,而且每一厂内也有季节的变异。这种变异性可能出自甘蔗品种、土壤,乃至获自糖蜜和酒精的工艺过程。这就是要进行不同处理产生不同结果的比较研究的一些原因。

釜馏物是生物学过程(酵母发酵糖蜜)的一种副产物并含有裂解酵母细胞(多半是加有酵母浸膏的基质)。因此,在这种含有全部基本营养的基质内,比其他类型的废弃物(尤其是化工厂的有机化合物)更能供给产甲烷菌群落生长。但是,曾有文献指出, K^+ 、 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的含量对厌氧处理有抑制效应。尽管如此,在以往的研究中笔者等已确立了用填充床反应器高负荷速率厌氧处理

这些釜馏物的可行性。由于UASB原理已成功地应用于其他有机废物,而且操作简便,所以保持釜馏物的大量产生,这是利用它的基本设想。本研究的目的是在特定条件下鉴定应用UASB原理的优缺点。

材料和方法

反应器

整个反应器的高为1米,内径0.39米,它由白铁皮制成,并有夹层以控制温度。在夹层内以循环水使温度保持 $40^\circ \pm 2^\circ C$ 。

消化器室占85升,沉淀室占15升,气室占20升。气体收集器-沉淀装置用相同材料制成,夹角 45° ,这一装置的下部是把气体导向中心区的一个垫环。

气体通过周围用1英寸管子水封的一部释出。水封(10厘米高)位于收集器高的一半处之气-液界面。沼气通过在水屑上放有三氧化二铁的滤器并用旋转式气量计测量之。

该系统用一螺帽完全密封,液体用一个5厘米高的水封放出。把积累于分离器(气室)上的气体收集于气量计内测定之。该系统通过在反应器底部的一个分配器用蠕动泵

表 1

所使用的釜馏物之组成范围

元 素	数 量	元 素	数 量 (g/l)
COD	70—100g/l	P	0.2—0.3
TS (总固形物)	80—110g/l	SO ₄ ²⁻	6.6—7.0
VS (挥发性固形物)	60—90g/l	K ⁺	11.7—17.5
灰分	20—30g/l	Ca ²⁺	0.9—1.5
pH	4.6—5.1	Mg ²⁺	0.6—1.2
凯氏 N	1.0—2.5g/l	Na ⁺	1.1—2.5

法连续进料。

基质

整个研究都是用一个酒厂的釜馏物进行的,但它也是有变化的。表 1 列示了各种成分的数值变化范围。

使用釜馏物的原液或1:2的蒸馏水稀释液。当补加0.2gP/升的HNa₂PO₄作指示剂时,pH不用调整。进料保持于冷室(4℃)中以免预消化,但要在室温下装入反应器。

种污泥

从一小的长期投入釜馏物的相似装置中取出污泥作反应器的种污泥。起动反应器用有71克/升总固形物和32克/升挥发性固形物的污泥20升。

负荷方案

开始的污泥负荷为0.35克COD/克TS/天。这种负荷高于一般推荐的启动负荷,因为正在使用的是已适用的污泥。在用釜馏物的原液或稀释液之后,根据方便采用不同的负荷率。在某些情况下,排出部分液体加入低挥发性脂肪酸(VFA)含量的自来水。

取样分析

每日记录气体量、气体成分、流速、pH和温度。VFA每两天测一次;从每天采集的冻样之混合等分所得的样品中,每周测定其COD、N和P浓度。流出液在1500克离心10分钟后进行分析。用标准重铬酸盐法测定COD,用凯氏法测氮,用过氯酸(HClO₄)消化和二氧化硅分离后,以钒酸盐-钼酸盐法测磷。

用备有FID(氢火焰离子检测器)的Gow Mac 552系列装置的气相色谱仪测VFA。玻璃柱直径0.3厘米,长170厘米,预柱10厘米,用10%SP-1200/1%H₃PO₄填充,在80/100铬钼砂上进行分离。N₂作载体气,与用异丁酸的原有标准收集的标准峰区相比较来测定VFA。柱温为110℃,检测器温度为130℃。

甲烷浓度用Gow Mac 552装置测定。该装置有一个用不锈钢柱(0.3×180厘米)制作的、用硅胶(60—80目)填充、以N₂作载体气的TC(总碳)检测器。产甲烷菌菌群用荧光显微镜镜检。用多项式回归分析选配效率和气体产量曲线。

污泥颗粒沉降速度之测定

使用了3.5厘米直径、205厘米高的用水填充的玻璃柱。在上端迅速加入要测的污泥体积,以不同时间间隔从底部取等量容积的样品,并测定每一样品的总固形物。每组颗粒的沉降以柱长和取样时间之比率计算。

结 果

图1示出了250天的负荷流程图。它列示了负荷率(LR)和水力滞留时间(HRT)。用加水量亦可指明进料的稀释作用和发酵器内VFA浓度(当VFA浓度相当高时)的变化。乙酸和丙酸的浓度表明反应器不同高度所取样品的平均值。

170天后,该系统用不稀释的釜馏物运

表 2

在最高稳定期 (70—170天) 内UASB 反应器的性能

流出液 COD (mg/l)	水力滞留 时间 (天)	负荷率 (gCOD/l ·天)	COD:N:P 流出液	效 率 (%) ^a	率 (%) ^b	沼气产量 (l/l·天)	(1/kg COD _{进料})	甲烷 (l/kg COD _{使用})
41.600	16.9	2.45	145:3.0:1	...	74.0	0.94	384	284
37.600	11.6	3.24	139:2.1:1	...	73.1	1.42	438	360
40.400	10.4	3.90	137:3.1:1	...	72.3	1.60	410	329
34.800	5.8	6.04	116:2.4:1	...	77.0	2.57	425	320
38.800	5.9	6.54	133:2.5:1	...	74.2	2.73	417	332
44.800	4.0	11.20	135:3.5:1	71.9	81.2	4.14	370	264
53.600	3.0	17.87	170:3.9:1	68.6	75.7	5.60	313	271
47.200	2.9	16.30	165:3.4:1	69.5	73.7	6.43	394	316
42.400	2.9	14.67	148:3.3:1	69.3	76.4	6.34	432	335
42.400	2.0	20.99		72.2	74.5	8.39	400	322
46.000	2.0	23.30	142:2.9:1	71.3	77.0	8.80	378	342

a. 根据总流入液和流出液样品而计算的效率。

b. 根据总流入液和离心的流出液样品而计算的效率。

行。用未稀释的釜馏物进料的结果使乙酸和丙酸的浓度急剧上升, 甚至负荷率低于稀释釜馏物的速率也如此。尽管产气几近停止, 这些高的VFA水平趋于建立不稳定的条件。用未稀释的釜馏物, 以中等负荷率不可能获得稳定条件。把70—170天期间得到的结果示于图3 (略)。在此之前不会出现如温度下降、骤然超载或泵故障等运行问题。

处理效率

表2列示了根据流出液 (废液) 之离心的和完整的样品中 $(\text{COD}_{\text{流入}} - \text{COD}_{\text{流出}}) / \text{COD}_{\text{流入}}$ 所算出的效率以及产气量。图3 (略) 示出了以负荷率作函数的COD去除 (根据离心样品) 之效率。很显然, 在所研究的范围内它不受负荷率的影响。

尽管COD:N:P之比率有变化, 但N和P的滞留是恒定的, 以流入液浓度的百分率表示, N为 $43 \pm 4\%$, P为 $82 \pm 9\%$ 。磷的高值可能表明需要额外添加, 但是用非常低的磷含量和 $\text{COD:N:P} = 250 \sim 350:5.9 \sim 7.5:1$ 的比率使效率保持了恒定。用作细胞材料的磷可能测不出来, 因为在反应器里面形成了非溶性磷。

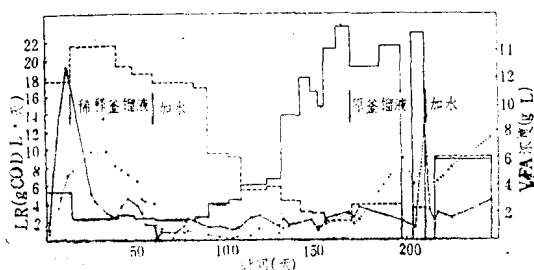


图1 负荷示意图和挥发性脂肪酸浓度。

(—)LR, 有机物负荷率; (.....)HRT, 水力滞留时间; (—O—)乙酸浓度; (···O···)丙酸浓度。整个期间釜馏物均添加了磷。

气体产量

图3 (略) 示出了气体产量随有机物负荷率增加而增加。每升反应器最高产气量接近9升, 平均产量为 369 ± 35 升沼气/公斤 $\text{COD}_{\text{流入}}$, 甲烷含量为 $58 \pm 4\%$, 甲烷平均产率为 316 ± 30 升/公斤 COD 。气体中的硫化氢含量未测出。

从气室收集的气体量为总产量的1.5和5%。沉淀器中的产气量与负荷率之间没有相关性。变异是由于其他原因所致, 主要是产生的泡沫和漂浮的污泥可能干扰通过中心

表 3

反应器在三种情况下污泥床的固形物含量

距底部 的高度	105天		130天		225天	
	ST (g/l)	SV (%)	ST (g/l)	SV (%)	ST (g/l)	SV (%)
10厘米	106.0	42.2	101.0	51.7	198.0	45.1
30厘米	34.5	44.9	37.0	54.6	92.3	47.8

管排气。

污泥分析

要估计反应器内侧的污泥量是不容易的,这是由于产气水平所引起的污泥层的膨胀或压缩所致。在样品出口处之间的各区间要精确测定污泥浓度是不可能的。还可能看到在所给定的水平(特别是较低、较高浓度区)条件下,样品并不总是有代表性的。

考虑到这些障碍发现,随经历的试验时间来逐渐提高污泥的浓度(表3)。在三种情况下测试了沉淀速度的分布:A)种污泥,B)130天的污泥(LR=14.67),C)当已使用高负荷率和该系统已开始采用未稀释釜馏物(LR=9克COD/升/天)进料时的225天之污泥。在每种情况下,从底部10厘米处取污泥用于表3之测定。

图4(略)示出了每种情况下沉降速度分布的矩形图。其百分率参照120分钟时可沉淀固形物之总量。图5(略)则示出了根据所给定的总固形物%之沉降速度的累积分布。这些试验表明,污泥中的可沉淀固形物百分比大量增加,从总固形物的35.3%增加到69.9%和83.1%;并观察到具有较高沉降速度的颗粒之百分率亦有所增加。

根据总流出液和离心样品的COD值计算的洗脱污泥为1~4.2克COD/升。与反应器的总固形物含量相比,尽管这一数值是低的,但其对COD流出液值(从总值的8—33%)有显著的影响。

运行一年后,在下部区域(6—8毫米直径的泥颗粒,占总固形物浓度的38%)污泥性能的鉴定表明,该系统正在作为一个固定床

反应器工作,改变着UASB反应器的动力学系统。这种污泥大量富集微生物群落,但无机物约占总固形物的70%。此时,从反应器中移去20升污泥,并用未加磷的釜馏物以1:2向系统进料,COD:N:P比率为250—350:5.9—7.5:1。在这些条件下,负荷率每天采用30克COD/升,可超过40天,得到了71—73%的效率(未列出);尽管VFA浓度达到5克/升,pH仍停留在7.4。该系统可以超载(38克COD/升/天)运行3天。在这些情况下,与用釜馏物原液的状况相反,单用中止进料1或2天累积的VFA就降低(约10克/升)。

没有进料

面对两种情况时准备停止进料,停止加热以及使污泥处于大气温度的(20—24℃)时可停止进料55天。该污泥沉降并迅速变得致密,但仍保持着它的沉降特性,即具有大量的产甲烷菌菌群,八叠球菌属和杆菌属,据荧光显微镜观察以后一类型菌种占优势。再开始运行后20天,可以采用10克COD/升/天的负荷率而不会发生问题。

当进料停止20天时,温度保持40℃(运行温度),结果观察到污泥颗粒被破坏,它们丧失了自身的沉降特性。还看到漂浮的污泥,其VS/TS比率亦降低了。

由于在大多数情况下,在笔者作试验的区域内酒厂没有停产两月以上的,所以未研究长期(停止进料)的问题。即使糖厂每年只生产5—6个月,但贮备有充足的糖蜜足以供酒厂开工10个月。不属糖厂而仅从其购进糖蜜的酒厂,通常每年停产两次,每次不超

过30—40天。

讨 论

阿根廷用发酵法生产全部酒精，都是用糖厂的副产物稀释的甘蔗糖蜜简单发酵而得。这是糖蜜是浓缩甘蔗的几倍液，加入一些化学品，主要的有二氧化硫和氢氧化钙，而得以提取出蔗糖。总糖含量约是50%TS（主要是蔗糖和可转化的蔗糖）。这些糖蜜能长期贮藏，足以使酒厂全年开工，而停产期每年仅两个月，每次1个月左右。发酵前，糖蜜稀释到约含18—20%的总糖量，但糖对盐的比率要大大低于甘蔗汁中所占的比率，以便尽可能的提取蔗糖。除蔗糖外的其他有机物的相对浓度亦增加了。这是酒精蒸馏后产生的釜馏物要浓缩的原因；这亦可能是造成这一类型废弃物厌氧处理不好的原因。

随着石油-乙醇混合物（“alconafta”）计划向大部分国家推广，现时在阿根廷还没有的自主酒厂将生产过量的酒精。在阿根廷酒精是用甘蔗汁或浓缩的蔗汁乃至糖蜜的混合发酵，然后蒸馏而得。在这种情况下，盐含量和产生釜馏物的COD非常低。除非酒厂开工只在收获期之内，否则必须重视某些类型甘蔗汁的浓度。一年的收获期不超过8个月。从这些酒厂产生的釜馏物比从糖蜜产生的釜馏物也许更易于作厌氧处理。

在笔者试验的条件下，观察到不进行预处理UASB反应器可获得使废液COD含量减少约75%。在大多数情况下，要进行预处理是困难的，因为连续产生巨大数量的釜馏物。但是，在原釜馏物中出现一种物质或一组物质对厌氧消化的抑制达到临界水平时，必须稀释到一定级别，将建立每种特定情况下所需的稀释程度。在所有情况下，为获得高负荷率（20克COD/升/天）可以1:2的稀释度。用原釜馏物进料时，由于可溶性硫化物的实际测定值接近于15mM Na_2S ，所以含

硫化物是推测的。虽然pH值约为7.4，但游离 H^2 浓度可能已大大高于一些出版物所确认的抑制值。丙酸盐的累积可能表明被10mM Na_2S 抑制50%，5mM Na_2S 抑制了23%的专性异养丙酸降解菌。但是，丙酸盐的降解也可能受到某种程度的刺激，这是由于与硫化物还原菌偶合的异养型，其全部反应自由能的大量负变化，更有利于在能量上提供给丙酸的氧化作用。尽管 K^+ 和 Ca^{2+} 浓度可能处于抑制水平，但要估计出无毒性的最高浓度是不可能的。在较大范围内阳离子的大量存在，可能产生协同和拮抗两种效应，但此两种效应是不能清楚测出的。

还观察到，在该系统的回收期间，丙酸的消失比乙酸更慢。这一结果与Mackie和Bryant用其他消化器所报导的丙酸和乙酸的转化率是一致的。当进料停止仍未能纠正反应器的性能时，向反应器加自来水可能是加快产生回收物的良好方式。

由于COD去除率和负荷率之间缺乏相关性，可以认为，对于所有实用目的来说，这种效率可能表明在笔者试验的条件下连续厌氧消化材料的水平。这一水平可能是加磷和未加污泥的总COD的75%。这是试验工厂建筑设计和运行所应考虑的水平。

沉降速度曲线可能表明所获污泥的良好颗粒程度，有时还高于文献中已报导的数值。沉降速度性能可以用釜馏物中二价阳离子高浓度的存在而增高。这也许是良好运行的结果，但同时高盐浓度也可能趋向于产生具有高无机物百分率的团块，而无机物本身也可能导致无细菌区或“死区”的出现。

尽管用荧光显微镜可以鉴别丝状细菌及杆菌的凝块，但它不可能确定一种以上的颗粒类型。当污泥的无机物含量接近高值（约为TS的70%）时，污泥必须从反应器中取出，否则，系统将不能作为一UASB反应器运行，而是作为一固定膜反应器，同时降低了污泥的生化活性。

当进料和加热同时停止时，中断是最恰

用固定床厌氧反应器处理农产加工废水

Ing. Paolo Sanna等

摘要: 用不同尺寸, 不同形状和不同材料制造的两个中试规模固定床厌氧反应器处理带有可溶性污染物的制糖废液。最高日产气率达反应器容积的11.5倍。 BOD_5 去除率及挥发性固体去除率达80%, COD去除率达70%。

气体中甲烷含量大约为70—75%。在该实验结果的基础上, 于制糖厂建立了实用规模的固定床厌氧反应器。此工艺适用于多种工业废液特别是季节性运行的工厂废液。

一、引言

农产品加工业经常产生大量饱含污染物(多半是可溶性的)排出液, 由此产生了不少治理上的问题。因为, 正常的好氧系统一般只适合于处理低得多的COD值。于是这就需要使用庞大而昂贵的活性污泥处理装置来解决。而使用污泥法又要消费公司的大量资金。

采取厌氧消化法处理这些废液, 则可回收大部分潜在于废液中的能量。最后, 从厌氧消化器排出的流出液, 则可由好氧法加以处理, 好氧阶段只须具备使排出液达到合乎排放要求的功能即可。

二、固定床厌氧反应器

农业-工业废液一般要求使用较低水力滞留时间和高效率反应器以保证其处理上的经济性。为此, 研究出了固定床厌氧反应器。所谓固定床厌氧反应器是一些填充了惰性材料的容器。微生物由于附着于填料表面, 也由于受到填料的阻挡, 因此能够使废水在系统中自由通过而受到处理时, 微生物仍被截留在系统内, 这就使得以短于厌氧微生物分裂生殖周期的水力滞留时间来进料成为可能, 因为微生物区系的冲失受到了阻碍。

当的容限。根据中断后遇到的颗粒类型和再运行后反应器的工作状态为指标, 在没有严重的衰退效应时, 运行可暂停约两个月。由于酒厂没有停止运行两月以上, 所以未进行精确地估计反应器将停止工作多久的试验。

迄今, 所列示的结果可以证明, 在高硫酸盐浓度和高VFA水平下, 应用UASB原理处理由糖蜜发酵产生的釜馏物之可行性。所产生的保留有高COD含量的流出液可以直接

施于甘蔗田而无不良影响。因其pH为7.2和迅速降解的材料已除去。一座试验工厂(30m³)正在建设并将用于检定酒厂条件的性能。这个工厂的目的是确立最终用于大规模设计和运行的参数。参考文献20篇(略)

赵裕卿译自《Biotechnology & Bioengineering》, 1985, 27, №12, 1710

—1716

三、实验室研究：材料及方法

使用20升实验室规模固定床厌氧反应器进行了数年研究，以优选处理方法以及对不同填充材料及不同废水进行试验。

优选了新反应器和长期（甚至超过一年之久）闲置的反应器的起动方法。确实，这种厌氧方法与好氧系统相比，有一个重要的特点，就是它可以很长时间内中止入料而不妨碍处理效果。

废液分析按标准方法做，使用细颈瓶来测定气体中的 H_2S 。

其他气体组分用气相色谱法，气体流量的测定用专门用于腐蚀性气体的湿式气体流量计。

四、废液选择

在制糖厂的各种废液中，从离子交换柱中流出，用来净化过糖汁的流出液显得特别有意义。更确切地说，实验是采用位于意大利Argelato一家甜菜糖厂的废液进行的。这些废液的主要特性及变量见表1。

实验室试验做了约一年，取得中试装置设计所必须的数据后，在该糖厂建了一套中试装置。

五、中试装置

中试装置于1981年初建于Argelato。流程如图1（略）。

将来自阴离子交换树脂的排出液收集在两个等量罐内，然后预热并分别送至平行而独立的流程线上的两个独立固定床厌氧反应器中。这两个反应器在形状上、大小上和建造材料上都互不相同。

第一个，图中标的“R—1”的为具有锥形顶的圆柱形，以碳钢制成，工作容积

表 1 甜菜糖精炼厂排出液组成
(离子交换树脂流出液)

pH	6—12
COD (克/升)	9~40
BOD ₅ (克/升)	5~25
总氮 (克/升)	0.4~1.8
氨氮 (克/升)	0.01~0.04
总固体 (克/升)	12~60
挥发固体 (克/升)	6.5~32

为10m³。

第二个，图中标的“R—2”的为平顶方形，四周为预制自撑式混凝土，顶为碳钢，工作容积为50m³。

“工作容积”一词意指反应器中被发酵液占据的有效容积。

两个反应器的外表面均喷的聚氨酯绝热层。

由于反应器R—1尺寸小，且在其壁外，还装有紧贴器壁、有热水流过的盘管以作加温用。

料液由管板热交换器预热至约35℃，热交换器内的热水来自制糖厂排出的热废水。

这两个反应器产生的沼气分别由两个干式气体流量计测定，然后通过该厂的一个烟囱排往大气。

气体内的CO₂百分比在现场用Gas Fyr-ite（便携式吸收）仪测量。由于糖厂缺乏合适的仪器，甲烷含量只得简单地以CO₂百分比的余量来算得。

六、结 果

中试装置从1981年9月运行至12月，当时正是糖厂生产季节。

表2示出该中试装置起动后在稳定状态下连续运行时，水力滞留时间不到1日的情况下所得到的结果。

图2—5表示反应器R—1和R—2的进料及排出液中的COD值、沼气日产量及其甲烷含量。

表 2 主要结果

COD 去除率	达70%
BOD ₅ 去除率	达80%
挥发固去除率	70—80%
氨氮占总氮%(平均)	90%
沼气产量	达 11.5 容积/反应器有效容积/日
沼气成分:	
CH ₄	70—75%
CO ₂	25—30%
H ₂ S	0.2—0.3%

可以看出, 反应器R—1普遍优于R—2, 可能由于R—2因建造拖延了时日, 以致运行时间较短之故。

七、讨 论

不管多么简单, 这个中试装置的运行结果可以充分确证先前的实验室试验的数据。事实上, 处理效率有显著增加, 这也许是由于从糖厂可得到较新鲜的废液之故。

这种废液特别难用好氧法处理, 因此, 得自该中试装置的结果应认为是令人满意的。必须牢牢记住, 在这种情况下, 厌氧系统应看作是一种预处理方法。

从实验得到的高产气率和最佳气体质量证实了可大量回收能量。于是, 一个最初为

了解决环境污染的问题的研究, 结果是变成了有价值的能源。

厌氧处理方法比起好氧法来有一个十分重要的特点, 即可以很长时间中断进料而不妨碍处理效率。例如, 在这里引用的制糖厂, 它每年只开工五个月, 这个特性可以十分肯定地使那些具有季节性排出液的工业部门乐于选择厌氧系统。

基于这样一些结果, 1982年在该厂建成并投产了一个大规模生产的厌氧消化废液处理厂, 证实了这种处理系统对工业废液同样是有有效的投资。

八、结 论

在实验室及中试规模, 以制糖厂废液为原料进行的试验表明, 设计合理的厌氧反应器可以处理含大量可溶性污染物的废液。

目前, 厌氧消化可能是工业废水好氧处理的有效代替办法, 特别是那些季节性或难于用好氧法处理的废水。

滞留时间及处理温度的降低将使厌氧处理系统在取代常规而费钱的好氧法方面开创越来越广泛的应用范围。

肖治平译自《Anaerobic Waste Water Treatment (Proc. European Symp.)》, 1983, 201—215 何荣帆校

连续厌氧发酵过程的建模与自适应控制

G. Bastin等

摘要: 来自食品工业、农业和污水的有机废物处理, 通过厌氧发酵以去除污染和沼气副产物, 近年来已日渐令人感兴趣。本文提出了使该发酵过程完全自动化的一种尝试。它包括如下各步骤: 建模与辨识, 选择相对于成本判据的最佳稳定状态, 用自适应调节器自动控制发酵过程。眼下, 只有发酵过程的数学模型被确认, 这种调节器才是可行的。

引言

通过厌氧发酵降解有机废物(来自食品工业、农业和污水)的兴趣, 近年来已不断增长。这是由于下述事实: 这种废物处理(去污染)过程产生的沼气, 可以用来作为一种能源送往工厂、农村等地。

可是, 这个过程人们似乎还不充分了解, 如果要想在去除污染和回收能量两种任务中, 都有一定的高效率, 像在工厂和畜牧场的情况那样, 是不容易控制的。眼下, 我们认为给该过程提供自动控制装置, 也许能够大大地改善其可靠性和经济性。

这项工作一开始就与本校生物技术实验室进行有效的合作研究, 目的在于对该过程实现可能的工业自动控制方案。

首先, 通过在PDP11数字计算机上仿真, 完成了数学模型的建立和分析。

通过计算的数据与来自工业发酵的实际数据相比较, 这个模型已被证明是有效的。

本文提出关于该发酵过程自动控制的新结果是: 所选择的稳定状态, 是该过程各种参数的函数; 尽管各种扰动影响着该过程, 实行自适应调节方案, 可以使该过程稳定在选定的工作状态附近。

本调节方案已通过仿真检验, 不久将用于已建成的有微处理器的中试装置。

数学模型

提出的模型(图1)是Hill和Barth 1977年模型的修正型:

$$\frac{dS_0}{dt} = -GS_0 - \beta x_1 S_0 + GPS_{0i} \quad (1)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = (\mu_1 - K_{d1} - G)x_1 \quad (2)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -GS_1 + \beta x_1 S_0 - \frac{\mu_1 x_1}{Y_1} \quad (3)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = (\mu_2 - K_{d2} - G)x_2 \quad (4)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = -GS_2 + Y_b \mu_1 x_1 - \frac{\mu_2 x_2}{Y_2} \quad (5)$$

$$Q = Y_G \mu_2 x_2 \quad (6)$$

$$\mu_1 = \frac{\hat{\mu}_1}{1 + K_{m1}/S_1} \quad (7)$$

$$\mu_2 = \frac{\hat{\mu}_2}{1 + K_{m2}/S_2} \quad (8)$$

为使符号简单起见, 我们取 $Z(t) = Z_0$ 。

上述模型适合于连续进料、工作在酸抑制区以外的完全混合式恒温发酵罐(图2)。

S_{0i} , S_0 , S_1 , S_2 分别是进料液中的挥发固体浓度(毫克/升); 发酵罐中的挥发固体, 溶解的挥发性有机物和挥发性脂肪酸的浓度。

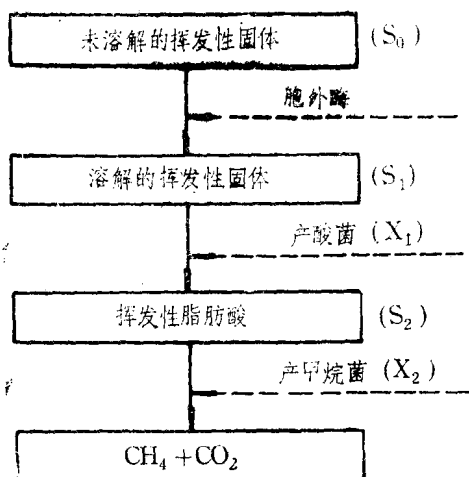


图1

x_j , $j=1, 2$ 分别是发酵罐中产酸菌和产甲烷菌的浓度 (毫克/升)。

μ_j (天⁻¹), $j=1, 2$ 是有关菌体的生长速率。

G 是稀释速率 (天⁻¹), Y 是转换因子。

P 是进料液中可溶解的挥发固体比率。

β 是每单位产酸生物量的溶解速率。

Q 是甲烷产率 (升/升罐, 天)。

$K_{m,j}$ ($j=1, 2$) 是饱和常数。

正如Chalon等人(1982)所证明的那样, 根据 G, S_{i0} 和 Q 的量测值序列, 辨识出来的模型不是唯一的。的确, 对于这种量测值序列, 存在着无穷多组12个参数值($P, \beta,$

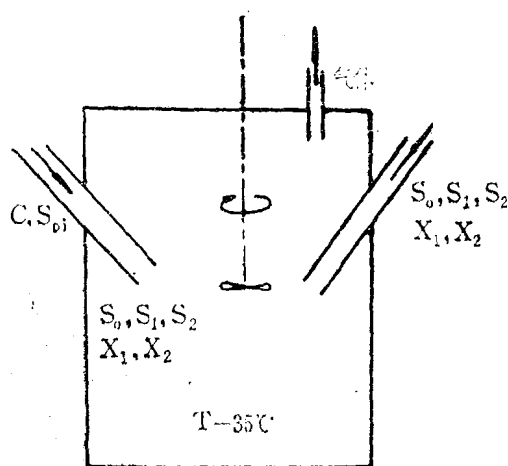


图2

$\hat{\mu}_1, K_{m1}, K_{d1}, Y_1, \hat{\mu}_2, K_{m2}, K_{d2}, Y_b, \hat{Y}_2, Y_G$), 都可以给出相同的 $(S_{0i}, G) \rightarrow Q$ 关系。

为了解决这种不确定的问题, 需要通过下述变换, 以减少参数的数目:

$$\tilde{x}_1 = \beta x_1, \quad \tilde{x}_2 = Y_G x_2, \quad \alpha = \frac{P}{K_{m1}}$$

$$\tilde{S}_0 = \frac{S_0}{K_{m1}}, \quad \tilde{S}_1 = \frac{S_1}{K_{m1}}, \quad \tilde{S}_2 = \frac{S_2}{K_{m2}}$$

$$\tilde{Y}_1 = \beta K_{m1} Y_1, \quad \tilde{Y}_2 = Y_G K_{m2} Y_2,$$

$$\tilde{Y}_b = \frac{Y_b}{\beta K_{m2}}$$

因此, 变换后的模型变为:

$$\frac{d\tilde{S}_0}{dt} = -G\tilde{S}_0 - \tilde{x}_1\tilde{S}_0 + \alpha G\tilde{S}_{0i} \quad (9)$$

$$\frac{d\tilde{x}_1}{dt} = (\mu_1 - K_{d1} - G)\tilde{x}_1 \quad (10)$$

$$\frac{d\tilde{S}_1}{dt} = -G\tilde{S}_1 + \tilde{x}_1\tilde{S}_0 - \tilde{Y}_1^{-1}\mu_1\tilde{x}_1 \quad (11)^*$$

$$\frac{d\tilde{x}_2}{dt} = (\mu_2 - K_{d2} - G)\tilde{x}_2 \quad (12)$$

$$\frac{d\tilde{S}_2}{dt} = -G\tilde{S}_2 + \tilde{Y}_b\mu_1\tilde{x}_1 - \tilde{Y}_2^{-1}\mu_2\tilde{x}_2 \quad (13)$$

$$Q = \mu_2\tilde{x}_2 \quad (14)$$

$$\mu_1 = \frac{\tilde{\mu}_1\tilde{S}_1}{1 + \tilde{S}_1} \quad (15)$$

$$\mu_2 = \frac{\hat{\mu}_2\hat{S}_2}{1 + \hat{S}_2} \quad (16)$$

这就是我们下面将用到的模型, 它只包含 8

* (11)式中的, $\tilde{x}_1$, 原文误为 x_1 —译者