

824913

52012

52330

T.8

国外沼气

第 一 卷



清华大学图书馆

基本藏书

2012

2330

.8

252

科学技术文献出版社重庆分社

国外沼气

一九八七年

第八集

目 录

上流式絮凝(塔式)消化器和UASB

- 系统处理甘蔗汁釜馏物的比较.....R. G. Cail等 (1)
- 糖蜜废水的中温和高温甲烷发酵.....P. Sriprasertsak等 (5)
- 高金属含量的城市工业污泥的两步厌氧消化.....S. Ghosh (10)
- 农场中温消化器工艺参数对甲烷产率的影响.....A. Wellinger (15)
- 用罐式消化器厌氧处理棕榈油厂废水.....Ho. C. C. 等 (21)
- 采用流动床二步厌氧处理法对蒸馏废液的处理.....日立造船(株) (30)
- 生产沼气选用白根霉对麦秆的生物预处理.....H. W. Müller (38)
- 巨大螺旋藻生物量的厌氧消化的详细研究.....R. Samson等 (43)
- 阿魏酸盐和苯甲酸盐的甲烷发酵: 厌氧降解途径.....D. Grbić-Galić等 (53)
- 单克隆抗体鉴定表明亨氏甲烷螺菌和卡里业科产
- 甲烷菌有与众不同的抗原决定簇.....E. Conway de Macario 等 (59)
- 产甲烷菌: 一种来自泥炭地的耐酸菌.....R. T. Williams等 (64)
- 甲烷发酵处理方法.....山村健治 (67)

上流式絮凝（塔式）消化器和UASB系统 处理甘蔗汁釜馏物的比较

R. G. Cail等

摘要：在上流式絮凝（塔式）消化器和上流式厌氧污泥床（UASB）系统内比较甘蔗汁釜馏物的厌氧消化。与UASB相比，在上流式絮凝消化器内采用人工合成的絮凝剂（Zetag 88 N）延长了生物质在消化器内的滞留时间，并导致启动时间明显地缩短。在两个系统中出水回流的设置显著地改进了消化器的稳定性。最终，在达到高体积负荷、超过 $22\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 和可溶性COD去除率大于95%方面两个系统的性能无明显的差别。

序 言

通过发酵生产酒精导致大量高浓度废液的排放，通常称这种废液为釜馏物。Sheehan和Greenfield（1980）及Maioresi等（1983）回顾了近来对酒精发酵工业废水进行处理、利用和处置的现行实践。Maioresi等对采用蒸发、焚烧、厌氧消化和单细胞蛋白生产的方法来处理糖蜜蒸馏酒厂废水进行了经济评价的比较。然而，如果发展高速率消化工艺能使投资费明显下降的话，这种釜馏物厌氧消化的潜力可能就更大。

当一些研究者（Hiatt和Carr，1973；Braun和Huss，1981；Szendrey，1983）研究了糖蜜釜馏物的厌氧消化时，糖蜜的有限可利用性将意味着重要的发酵工业很可能是以生产蔗糖的作物，例如，甘蔗、甜菜和甜高粱汁为基础的，不过在某些地区谷类和木薯也可能是经济可行的。

甘蔗汁釜馏物的消化已由几位作者报导过。MacNeil（1981）在一个接触消化器内曾达到 $10\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 的稳定体积负荷和80~90%的总COD去除率。Craveiro等（1982）在一个上流式厌氧污泥床（UASB）

系统中达到 $8\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 的负荷和>76%的总COD去除率。而Callander和Barford（1983）报导了在一个上流式絮凝（塔式）消化器内所达到的 $5.3\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 的负荷和90%的COD去除率。然而，由于在酒精发酵过程中氮的补充出现高浓度的硫酸盐而妨碍了他们的研究。虽然投加三氯化铁部分地克服了这个问题，仍碰到了很大的运行困难。从而考虑到上流式絮凝消化器设计原理的全部潜力未被充分地论证。上流式絮凝消化器和UASB（Lettinga等，1983）在设计原理上相似。在这两个系统中依赖一个内部的气/液/固分离器来保持和积累生物质。与UASB反应器相比这两个系统的主要区别是在上流式絮凝消化器中利用高分子电解质来提高自然的絮凝过程，从而提高了生物质的累积速率。Callander、Barford（1984）和Barford等（1984）报导了这种絮凝剂促进了生物质和悬浮固体在反应器内的快速积累，并使体积负荷增加得更快。

目前的研究是采用低硫酸盐的甘蔗汁釜馏物，与UASB系统相比较，评价实验室规模的上流式絮凝消化器的启动和最大的运行性能。

方法

消化器的结构和运行

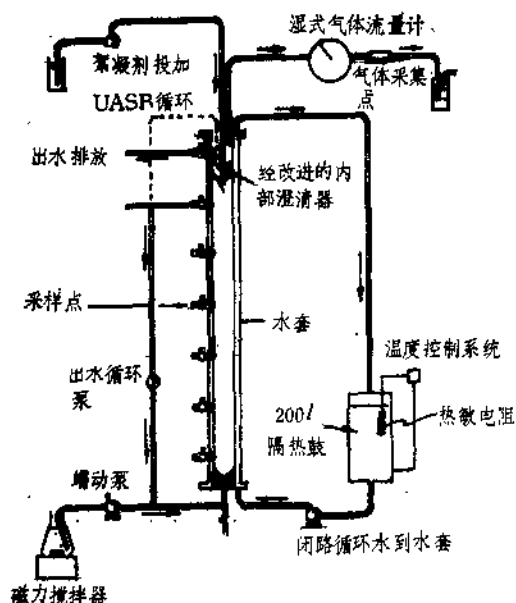


图1 上流式絮凝消化器

两个相同的反应器由Perspex制作,如图1所示。反应器的体积为10升,高径比为16:1。在两个系统内装有一个内部的澄清器。在Lettinga(1982)的建议下,从第88天起将出水循环管线引入两个装置,以此来改进投料的分布和高浓度废水的缓冲。

在UASB反应器中再循环液从澄清器中抽出,由于较高的上流速度通过澄清器对大多数絮凝有机体有一个选择作用(Lettinga等,1983)。然而,对上流式絮凝消化器,该程序作为再生产过程以期达到维持尽可能多的生物量(用化学絮凝剂来提高自然的絮凝过程)。因此在澄清器下面抽取循环水流,使最小的水力流率通过沉淀区,从而达到保持最多的生物量。热通过消化器套管抽提热水以维持35℃的温度。釜馏物每隔15分钟用压缩泵向每个反应器投配一次,压缩泵由一凸轮计时器来控制。用NaOH调节投料的pH为6.5~6.8,以控制消化器内的pH在7.0~7.2

范围。

絮凝剂的选择和剂量

Callander(1982)对现有商品化的大量的人工合成絮凝剂从对生物质沉降的有效性、没有毒性和无降解性方面作了试验。在这些试验的基础上,选择了Zetag 88N(澳大利亚、悉尼、联合胶体公司)。该高分子电解质每3小时用压缩泵向反应器投配一次,压缩泵由一凸轮计时器来控制。投加点正好在内部澄清器下面紊流最厉害和混合最有效的地方。絮凝剂投加的浓度范围按操作规程为0.1~0.5%溶液。实际使用的浓度是根据实验室规模的试验估计出对生物质沉降良好所需的近似投配率和投配浓度而选择的。

分析

挥发性脂肪酸(VFA)浓度的每日分析,用Holdeman和Moore(1975)的简化型气相色谱法进行。用湿式气量计测定产气量,用气相色谱(Poropak N柱)确定气体组分。化学耗氧量(COD),总凯氏氮,总悬浮固体(TSS)和挥发性悬浮固体(VSS),均按美国公共卫生协会(1975)第14版“水和废水的标准检测方法”来测定。分析釜馏物的元素组分,釜馏物经王水消解后,用等离子发射光谱进行分析。将水样在一Sorvall RC 2-B离心机内以10,000转/分的速度离心10分钟,取其上清液来确定可溶性COD的去除率。总出水样品在100毫升计量筒内停留1小时,取其上清液测定经沉淀的COD去除效率。

甘蔗汁釜馏物

将甘蔗汁在上流式絮凝(塔式)发酵器内发酵(Prince和Barford,1982)。反应产物“啤酒”被蒸馏以去除酒精,将“釜馏物”冷藏于20升的筒内备用。每升釜馏物的组分如下:COD30克,2.1克SS,1.8克VSS,523毫克凯氏氮,250毫克P,16毫克Fe(投加三氯化铁后Fe为266毫克),461毫克S(1696毫克S,Callander和Barford,1983),109毫克Ca,58毫克Na,1381毫克K,108毫克Mg,

4毫克Cu, 1毫克Zn, 0.1毫克Mo, 0.1毫克Co, 0.4毫克Ni, 0.5毫克Mn, 0.3毫克Al, 0.1毫克Cr, 81毫克Si, 0.1毫克Sn, 0.2毫克Ba。

确保在釜馏物中的硫维持较低浓度, 同以前(Callander和Barford, 1983)一样在发酵阶段为了促使酵母生长而添加的氮是用 NH_4Cl 而不是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。为进一步预防由于硫而可能引起的一些问题, 投加三氯化铁到釜馏物中, 投加比例为铁/硫=1/2。

接种污泥

从澳大利亚昆士兰州麦凯城的糖研究所甘蔗汁接触消化器里获取部分适应的接种污泥。

结果和讨论

消化器用5gVSS/升接种, 在 $0.6\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 的体积负荷下适应2—4周。每天测定VFA的浓度作为消化器稳定性的一种检验。总的VFA浓度不允许上升到 $800\sim 1000$ 毫克/升。当VFA的浓度低于100毫克/升时才提高体积负荷, 并以 $0.4\sim 0.6\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 为一档向上提升。

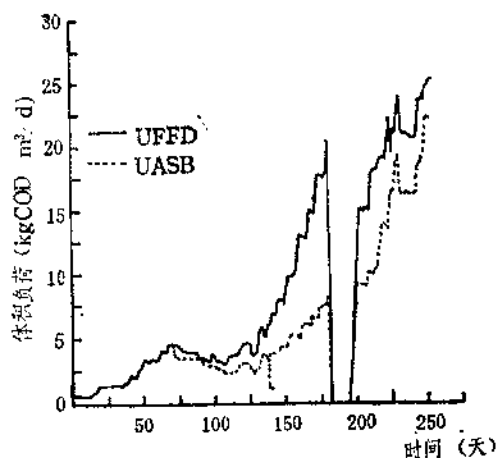


图2 UASB和UFFD体积负荷率的比较

在负荷升至 $3.5\sim 4.0\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 时, 两个消化器的性能是相似的(第88天, 见图

2)。88天后两个消化器进行出水循环, 发现合适的循环率是出水与投料的体积比为3:1, 其结果使进水COD浓度达到约7500毫克/升。循环的直接影响是增加了生物质冲刷出消化器的倾向。在这种情况下上的流式絮凝消化器(UFFD), 用增加絮凝剂的投配率试图保留尽可能多的生物质。结果在上流式絮凝消化器内生物质积累得比UASB还快(见图3)。较高浓度的生物质允许提高上流式絮凝消化器的负荷率, 进一步着重指出了两个系统之间的差别。

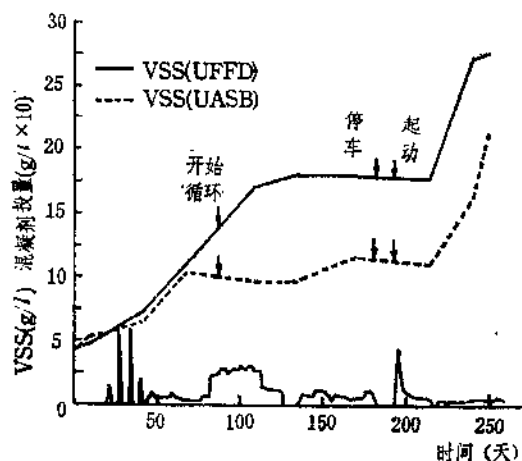


图3 UASB和UFFD的比较: 生物质浓度(包括混凝剂投量)

与UASB系统相比低浓度的VFA(<100 毫克/升)对上流式絮凝消化器性能的改善也有影响, 在UASB系统中VFA的浓度范围达到500毫克/升左右(表明在上流式絮凝消化器中甲烷菌活性较大), 并且对上流式絮凝消化器能施加稍微高一点的污泥负荷($0.9\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 与 $0.65\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 相比)。

到183天上流式絮凝消化器的体积负荷是 $20.7\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 比UASB反应器($8.4\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$)高一倍。停止运行11天后启动是快的并无事故发生, 经7~14天左右能再适应高负荷。鉴于在该时期很低的VFA浓度(<100 毫克/升)记录表明只要需要启动可能更快。UASB消化器后来的性能显著地改进,

在试验的末尾对甘蔗汁釜馏物两个消化器有相似的特性。主要可归因于在UASB中改进了生物量的停留,其结果改进了微生物的自然絮凝。UASB的体积负荷是 $22.5\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$,刚好低于上流式絮凝消化器的体积负荷($25.4\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$),且近似1、2天的水力停留时间。整个试验中所产气体中的甲烷浓度是60~65%,甲烷的产量在 25°C 条件下(译者注:按前文运行条件的规定应为 35°C)是0.32升/去除每克COD。在该研究中,甚至在达到最大负荷的情况下,出水的处理效率是高的,总的COD去除率 $>70\%$,经沉淀的COD去除率 $>90\%$ 和可溶性COD去除率 $>95\%$ 。

在最大的负荷率下微生物生存能力是很高的。在UASB中污泥负荷率是 $1.1\text{kgCOD}/\text{kgVSS}/\text{天}$,在上流式絮凝消化器中为 $0.9\text{kgCOD}/\text{kgVSS}/\text{天}$ 。对两个系统来说污泥的产量按质量平衡来估算大约是 $0.13\text{kgVSS}/\text{去除每千克COD}$ 。在上流式絮凝消化器中所使用的絮凝剂相当恒定,每升出水需40~60毫克Zetag 88N,投配情况如图3所示。而出水循环时的这段时期除外,出水循环时投配率显著提高以维持尽可能多的生物质。

从以上讨论可看出在上流式絮凝消化器中采用絮凝物导致生物质VSS更快的聚集因

而与UASB系统相比启动较快,尽管在最后两个系统之间在性能上无明显差别。此外,在促进消化器稳定性方面利用“出水”循环是很有效的。这种稳定的效果Duff和Kennedy(1983)也曾有过报导。结果在反应器中获得高的生物质浓度和稳定的运行,达到 $>22\text{kgCOD}/\text{米}^3/\text{天}$ 的负荷率,比以前报导过的在相似处理效率下的速率高1.5倍。此外,这些负荷可能被认为是略低于最大值,因为甘蔗汁釜馏物的供料已用尽而VFA的浓度维持在 <100 毫克/升。在上流式絮凝消化器方面的试验使用相似的基质,例如甜菜和甜高粱的釜馏物可连续进行。

上流式絮凝消化器的最初设计和运行的基本原理是一个高径比大的反应器,近似相同于推流式(Ault等,1969)。然而,液体循环的使用和由放出的气体造成的强有力的湍流,在高负荷率下导致在上流式絮凝消化器内形成完全的逆向混合式。因此,在上流式絮凝发酵器方面同Prince(1983)的研究细节一致,该研究指出最初的设计无特别的优点,而存在原有设计和结构的重要问题。现在上流式絮凝消化器将设计成相似于UASB有一个小的高径比。参考资料(略)

徐乃珩译自《Agricultural Wasters》, 1985, 14, 291~299

糖蜜废水的中温和高温甲烷发酵

P. Sriprasertsak等

对糖蜜废水的中温和高温甲烷发酵,利用5升玻璃瓶发酵器,在半连续和连续发酵条件下进行了研究,并且在连续高温发酵中观察到产气量和挥发固体(VS)的负荷稍有提高。

半连续中温(37℃)和高温(55℃)发酵的产气量,1升污水经3天保温培养分别是42.0升(CH_4 , 52-64%)和64.8升(CH_4 , 52-68%),半连续中温发酵的产气量和 COD_{Mn} 去除率常数是0.203-0.610/天和 $1.80-3.00 \times 10^{-1}$ /天,高温发酵是0.189-0.523/天和 $2.18-3.00 \times 10^{-1}$ /天,连续高温发酵是0.207-0.460/天和 $1.50-2.98 \times 10^{-1}$ /天。高温发酵VS的最大负荷是24克/升/天,并且1克VS的产气量比中温发酵大1.36倍。

污水是一种糖蜜酒精业的废水,含大量有机物并有着高的化学需氧量(COD)。在泰国用的是厌氧塘(Lagoon)装置而不是厌氧发酵装置来处理污水,如果厌氧发酵装置能用于处理污水,那么大量的甲烷气体可回收用于工业加工。

显然,高温甲烷发酵采用的污水负荷要比中温发酵高2.5倍,并且在缩短发酵期上也比中温发酵优越。然而,如果大量污泥无论是用于中温或高温发酵,都期望它们有着相同水平的产气量。

在以往的论文中,报导了高温甲烷发酵处理农业废水的优越性,在本文中,对半连续中温和高温条件与连续高温条件的污水甲烷发酵作了比较。

材料和方法

产甲烷污泥 中温产甲烷污泥是由日本老藕塘获得的污泥加以驯化,如我们以往论文所描述那样进行。高温污泥是取自泰国的Kasetsart大学Kamphaengsaen校园奶牛场的泥浆,并用间歇加入少量纤维素、葡萄糖、多肽和酵母浸提液驯化2月,随后再添加强污水于55℃下驯化1月。

发酵方法 半连续甲烷发酵在控温37℃或55℃的5升发酵器中进行,并配置有20升

气体收集器。发酵器罐体中夹有4个叶片(宽5cm),这些叶片被安放在离容器底部1/3高的位置,每次保温12小时后便以150转/分搅拌5分钟。发酵器直径约25cm,高约20cm,内装1.0升发酵料,含有1.5升驯化污泥和2.5升污水溶液。供试材料通过发酵器顶部孔口间断加入,将一些保温培养的上清液作为排除物移出后,便把污水作为新的基质加入到发酵料中。在用5升发酵器连续发酵的情况下,加入1.5升驯化污泥与最初的4升总体积混合反应。在保温培养一个月期间,随着每天加入400ml污水产气量便达到相同的水平,并且含在泥浆中的沙质淤泥几乎被完全除掉。

分析方法 总糖量用酚硫酸法测定,总氮含量用微量凯氏法测定,灰分含量用600℃30分钟烧尽后称取残余物重测定, COD_{Mn} 用日本工业标准(JIS) KO102描述的方法测定,污泥中的生物质含量、总有机碳(TOC)和DNA浓度用Hashimoto等报导的方法测定,发酵料的气体成分和挥发脂肪酸如同以前所描述的那样测定。

产气量和 COD_{Mn} 去除率 理论产气量是由污水总有机碳值计算,气体产生的速度用我们以往论文所描述过的第一等式近似地表

示,

$$\ln \frac{G - G_i}{G} = -kt \quad (1)$$

并从等式得到的值可计算速率常数。 COD_{Mn} 去除率用等式(2)表示:

$$-\frac{dS}{dt} = K_L \cdot S_a \cdot (S - S^*) \quad (2)$$

S 是发酵料的 COD_{Mn} 浓度, S^* 是微生物未能分解的 COD_{Mn} 的浓度, S_a 是污泥浓度,适合于用发酵料中DNA物质和TOC生物物质浓度算得的厌氧生物体的浓度表示, K_L 是 COD_{Mn} 去除率常数。将等式(2)积分:

$$S = S^* + (S_0 - S^*)e^{(-K_L \cdot S_a \cdot t)} \quad (3)$$

S_0 是起始点时发酵料的 COD_{Mn} 浓度。

污水 污水用实验室规模的糖蜜酒精发

表 1 污水的分析数据

总有机碳(TOC)	70,000 ppm
化学需氧量(COD_{Mn})	60,500 ppm
无机碳(IOC)	115 ppm
总固体	11.5%
挥发固体	9.76%
总糖	3.45%
总氮	0.16%
灰分	2.01%
SO_4^{--}	0.20%
pH	5.1

表 2 用于甲烷发酵的培养料的产气量、 COD_{Mn} 、TOC 和总糖浓度

	加入 污水(ml)	产气量 ^a (L)				TOC (ppm)		COD_{Mn} (ppm)		总糖(mg/ml)	
		保温培养(天)				起始	终止 ^b	起始	终止 ^b	起始	终止
		1	2	3	6						
半连续中温发酵	30	1.8	2.0	—	—	500	200	500	170	0.40	0.15
	60	3.6	5.0	—	—	1,100	600	1,000	370	0.80	0.25
	125	5.8	7.8	7.9	—	2,200	1,100	2,100	800	1.40	0.40
	250	11.2	14.6	15.5	—	4,600	2,300	4,200	1,670	3.20	0.70
	500	16.0	23.2	30.0	—	9,300	4,900	8,400	3,600	6.00	1.40
	1,000	24.0	36.0	42.0	54.0	19,000	10,500	14,000	6,550	12.0	2.60
高温发酵	30	1.6	2.0	—	—	700	350	600	175	0.40	0.15
	60	3.3	5.0	—	—	1,400	700	1,100	370	0.85	0.25
	125	6.0	7.0	8.0	—	2,300	1,100	2,000	745	1.50	0.40
	250	11.7	13.5	15.5	—	4,800	2,500	4,500	1,560	3.20	0.80
	500	23.4	30.5	32.5	—	9,500	5,000	8,400	3,130	6.20	1.60
	1,000	33.4	54.0	64.8	—	19,000	9,900	14,000	6,050	12.3	2.80
	2,000	38.0	62.4	84.0	124.0	38,000	19,800	28,000	12,200	26.0	6.00
连续高温发酵	240	12.0				7,500 ^c	5,500 ^d	8,000 ^c	3,300 ^d	3.90 ^c	1.90 ^d
	320	15.6				9,500	6,200	9,500	4,200	4.60	2.20
	480	23.5				11,000	7,400	11,500	5,500	5.80	2.90
	550	27.0				12,000	9,500	12,000	5,920	6.40	3.40
	650	30.0				14,000	10,500	13,200	6,700	7.20	3.60
	750	32.0				15,500	11,500	14,500	8,590	7.90	4.20
	950	33.0				18,000	14,000	17,000	11,500	9.50	5.50

a累积量, b保温3天后, c流入液, d流出液。

醇制取, 在500ml 总体积的基质中, 有25克干酵母、125ml糖蜜、0.5克 KH_2PO_4 和2.0克 $(NH_4)_2HPO_4$, 培养液的pH调至6.8, 在1升瓶中发酵。由于发酵期间从培养液中放出二氧化碳, 瓶子重量因30℃保温培养72小时约减少50克。将培养液用5000转/分离心15分钟, 其上层液通常含有10—13%重量的乙醇, 在减压下蒸发可得脱水乙醇, 蒸发后, 一次性煮沸溶液, 将污水保存于冰箱中。

化学药品 全部化学药品均为商品级。

结果和讨论

污水的成分 污水的化学成分列于表1。样品中总固体、挥发固体和总糖是11.5%、9.8%和3.45%。污水的pH是5.1, 在用于甲烷发酵前将其中和至pH7.0。

污水的半连续甲烷发酵 半连续甲烷发酵是用从30ml依次加入污泥至2,000ml, 于37℃或55℃保温培养3—6天进行检验。加入1升污水的培养液的产气量、COD还原量、TOC减少量、总糖消耗、pH和所产气体中甲烷的体积百分数列于图1和2。在反应混合物中的产气量和 COD_{Mn} 浓度、TOC和总糖列于表2。在中温发酵中, 污水从30ml加到500ml产气量按比例地提高到30升, 高温发酵的污水从30ml增加到1升, 产气量也按比例地提高到64.8升。在加入2升污水的高温发酵情况下, 6天获得的产气量同加入1升污水的中温发酵十分类似, 但是, 在高温发酵中, 加入2升污水的培养液保温培养3天的产气量提高到84升, 保温培养6天后才提高到124升。在挥发脂肪酸的积累上高温与中

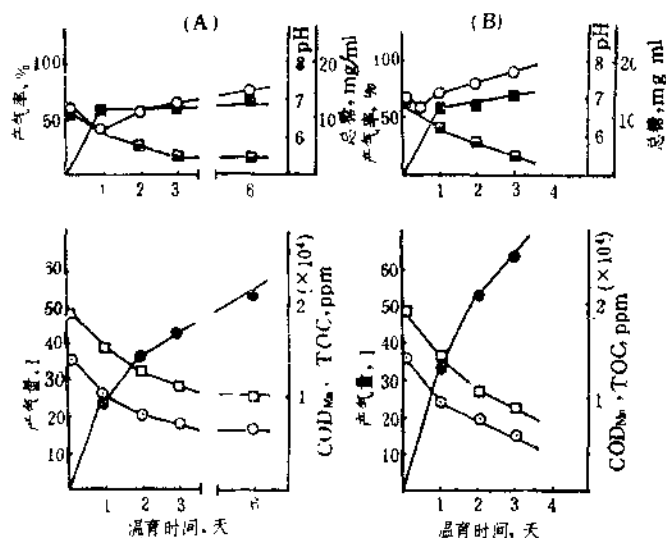


图1 污水的中温和高温甲烷发酵

A、中温发酵(37℃); B、高温发酵(55℃); —●—、产气量; —○—、 COD_{Mn} 浓度; —□—、TOC浓度; —■—、总糖浓度; —■—、 CH_4 ; —○—、pH。

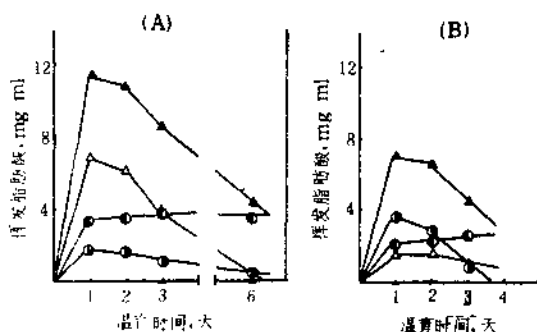


图2 污水中温和高温甲烷发酵培养液中挥发脂肪酸积累量

A、中温发酵(37℃); B、高温发酵(55℃)
—▲—、总挥发脂肪酸; —△—、乙酸
—●—、丙酸; —○—、丁酸。

温发酵两者间有明显的区别, 如图2所示。在中温发酵中, 乙酸(7mg/ml)主要积累在保温培养的第一天, 相反, 丁酸(3.1mg/ml)积累在高温发酵的反应混合物中, 在两种发酵中, 丁酸都积累于保温培养2天之后。在反应混合物中挥发脂肪酸的形成、积累和利用似乎决定于两种污泥的特性。

虽然 COD_{Mn} 、TOC和总糖浓度的减少在

这些发酵中有着相同的模型,但在500ml以上污水的较高负荷时,高温发酵的产气量便优于中温发酵了,500ml以上污水的高温发酵在缩短滞留时间和具有较高负荷上也占明显优势。

半连续中温和高温发酵的气体产量和COD_{Mn}去除率 根据污水中TOC数量,计算

出1升污水在理论上产气体积G是135升,由产气率数据得出的斜线 $(G - Gt)/G$,用第一天保温培养计算出气体产率, Gt 是t天保温培养的产气体积,根据第一天保温培养产气体积算出来的中温发酵产气率常数k为0.203—0.610/天和高温发酵产气率常数是0.189—0.544/天,产气率常数列于表3。

表 3

污水中温和高温发酵的产气量和COD_{Mn}还原率常数

	污水加入量 (ml)	产气率常数 ^a , k (/天)	COD _{Mn} 去除率常数, K _L ($\times 10^{-4}$ /天)	产气量 (米 ³ /kgCOD _{Mn}) ^b
半连续中温发酵	30	0.610	3.00	1.52
	60	0.610	2.38	1.98
	125	0.438	2.22	1.52
	250	0.421	1.91	1.53
	500	0.280	1.85	1.56
	1,000	0.203	1.80	1.41
高温发酵	30	0.523	3.00	1.18
	60	0.544	3.00	1.60
	125	0.460	2.70	1.59
	250	0.444	2.38	1.32
	500	0.442	2.23	1.54
	1,000	0.290	2.20	1.55
	2,000	0.189	2.18	1.32
连续高温发酵	240	0.460	2.98 ^a	0.624 ^a
	320	0.450	2.82	0.734
	480	0.450	2.70	0.920
	550	0.453	2.68	1.11
	650	0.419	2.60	1.15
	750	0.380	1.91	1.23
	950	0.297	1.50	1.50

a. 由1天产气量算出; b. 由3天产气量算出。

当设计用等式(2)表示COD_{Mn}去除率数据时,用 $\ln(S-S^*)/(S_0-S^*)$ 作纵坐标和 S_0t 作横坐标, COD_{Mn}还原率常数K_L便由等式(3)的斜线得到。把污泥浓度(0.8g/l)作为S₀来计算COD_{Mn}去除率,因为中温发酵污泥的TOC-生物质和DNA-生物质浓度分别是0.35g/l和20mg/l,在发酵期间, S₀值接近

于常数。DNA-生物质和TOC-生物质两者的关系,据Hashimoto等的方法用等式(DNA) = 0.0512 (TOC) + 7.5表示。污泥中厌氧生物(CM)的浓度用以下关系估算: (CM) = 2.286 (TOC)。中温发酵的COD_{Mn}去除率常数是1.80—3.00 $\times 10^4$ /天(表3)。高温发酵的S₀值也是0.8g/l,因为污泥中TOC-生物质

浓度是0.35g/l, DNA-生物质浓度是13mg/l, 在发酵期间 S_a 值的变化是最大值的1.05倍, 高温发酵 COD_{Mn} 还原率常数是 $2.18-3.00 \times 10^{-4}$ /天。每kg COD_{Mn} 产气量在中温发酵是 $1.41-1.98m^3$, 在高温发酵是 $1.32-1.60m^3$ 如图3所示。高温发酵的气体产量和 COD_{Mn} 还原率常数在较大负荷时(500ml和

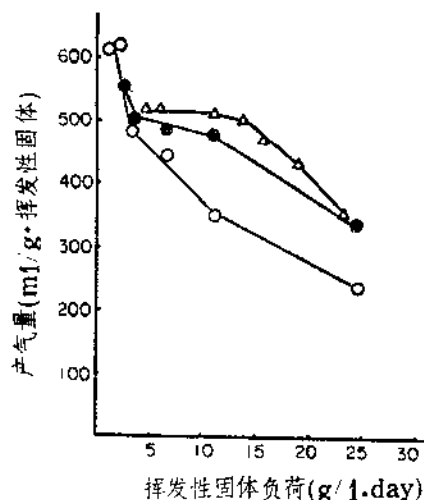


图3 在中温和高温甲烷发酵中挥发固体负荷对产气量的影响

- 、半连续中温发酵;
- 、半连续高温发酵;
- △—、连续高温发酵。

1,000ml污水加入量, 见表3) 比相应中温发酵高。产气量和挥发固体负荷两者的关系用图3表示, 这些结果与Torpey报导的数据相似, 高温发酵挥发固体的最大负荷值是24g/l·天。显而易见, 在高负荷和短期滞留时, 高温甲烷发酵优于中温发酵, 还产生大量气体。

连续高温甲烷发酵 连续高温甲烷发酵用每天分7步将污水从240ml补至950ml进行, 1天保温培养的产气量和半连续发酵在同一范围, 如表2所示。产气量和 COD_{Mn} 去除率常数是 $0.297-0.460$ /天和 $1.50-2.98 \times 10^{-4}$ /天, 如表3所示。每kg COD_{Mn} 气体产量为 $0.624-1.50m^3$, 产气量和挥发固体负荷之间的结果表明, 连续高温甲烷发酵比半连续高温发酵和中温甲烷发酵更好(图3)。

结果还表明, 中温发酵的最适产气条件处在较低的负荷上, 而连续高温发酵的最适产气条件限于滞留期。维持高温发酵需要的能量是作业大小和类型的函数, 在泰国的环境温度下, 废水的甲烷发酵就易于做到, 但废水的高温发酵可保证获得大量气体和更快地处理大量废水。

周开孝译自《J. Ferment. Technol.》, 1985, Vol. 63, No. 6, 567-573

高金属含量的城市工业污泥的两步厌氧消化

S. Ghosh

摘要: 本文介绍一种改进的两步甲烷发酵工艺, 该工艺在约6天的水力滞留时间条件下, 从消化城市工业污泥中得到约0.5标准立方米 (SCM)/添加公斤VS[8标准立方米 (SCF)/磅VS]的中温甲烷产量, 并与在10-20天的水力滞留条件下的单级常规“高速”消化器获得的0.22—0.31SCM/公斤VS (3.5—5.0SCF/磅VS)的甲烷产量作了比较。这种改进的工艺在净能的生产 and 剩余沼气的利用率方面效果是相当明显的。

前言

本研究以马萨诸塞州, 赛伦, 南艾塞克斯污水区污水处理厂中高金属含量和难处理的初级污泥作为对象。该厂接受的废水含有40—60%容积的工业废水, 其余的是生活废水。该厂污泥的处理方法是焚化法, 由于焚化引起六价铬和其它氧化金属的产生, 而且含有这些物质的焚化炉灰不能填埋, 所以, 目前是不允许焚化的。两步厌氧的稳定处理不产生氧化物 (如 Cr^{6+}); 它产生可再生能源和高度稳定的残留物, 并且能解决南艾塞克斯污水区 (SESD) 和其它污水区的污泥处理的问题。

这一工程是与马萨诸塞州的能源办公室, SESD合作进行几年的研究, 以及许多工业发起人把获得专利的两步厌氧处理的应用扩大到高固体含量的疑难的污泥。这里介绍实验室处理研究的结果。两步试验性装置的设计已完成, 并且由上述工业发起人、政府与公共办事机构的支持, 今年将开始装置的运行。

方 法

为了确定消化高金属、高工业废水含量

污泥的可行性(这种污泥的消化性是不行的)进行了几种常规单级高速消化运行, 以及为了编制基本数据对单级和上流式两步消化处理的性能做比较是必需的。用于常规消化的初级污泥含总固体 (TS) 大约在4%—12% (重量) 之间, 挥发性固体 (VS) 的浓度为TS的52%—64% (重量) 之间。污泥的pH为6.5, 并且含有大量的重金属, 如表1所示。

表1 赛伦初级污泥中标准的金属浓度

金属	浓度 (毫克/升)
镉(Cd)	1.1
钙(Ca)	3570
钡(Ba)	22
铁(Fe)	584
铜(Cu)	18.8
镍(Ni)	5.7
铅(Pb)	31
锌(Zn)	35
铬(Cr^{6+})	0
铬(Cr^{3+})	297
汞(Hg)	0.01
硒(Se)	1.0

结 果

单级消化

常规消化运转的结果（在表2中介绍）表明，尽管存在重金属和工业废水，但赛伦区的初级污泥是能消化的，同时还表明，在13天或更多天的水力滞留时间下，可获得好的甲烷产量。然而，在短的水力滞留时间和较高负荷时，甲烷产量减少和挥发酸（VA）积累到抑制的水平。18天的水力滞留时间观察到最高的甲烷产量为0.31米³/添加公斤VS（5立方呎/磅VS）。在6.9天的水力滞留时间，加进总固体浓度为12.6%的原料，观察到最高甲烷产率为1.9容积/培养容积。根据这些观察得到的结论是，在高负荷，短HRT以及用高浓度料液条件下，单级完全混合消化器出现不良的或“酸”消化的现象。改进厌氧发酵方式和新反应器装置的应用，对在短HRT和高负荷率的条件下排除常规消化的困难和得到高甲烷产量是必要的。

改进的上流式两步中温（35℃）消化

一个31升改进的两步消化系统，如图1中所描述。该系统是利用两步发酵运转处理。培养容积为6升和22升用做酸相和甲烷相反应器。两个消化器的培养物维持在35℃下。这些培养物发展为接种物，接种物由芝加哥城市高速消化器培育出的。消化器的进料、流出物的回收和沼气的收集都是连续和自动的。

这种两步系统用初级粗污泥进料，污泥

的化学特性在表3中已报告。用污泥的元素组份来估算实验式，以及对化学计量气体和甲烷产量以及理论气体成分的计算如下：

总产气量——0.97 立方米/反应公斤VS

甲烷产量——0.62 立方米/反应公斤VS

CO₂ 产量——0.34 立方米/反应公斤VS

甲烷含量——64.7分子%

CO₂ 含量——35.3分子%

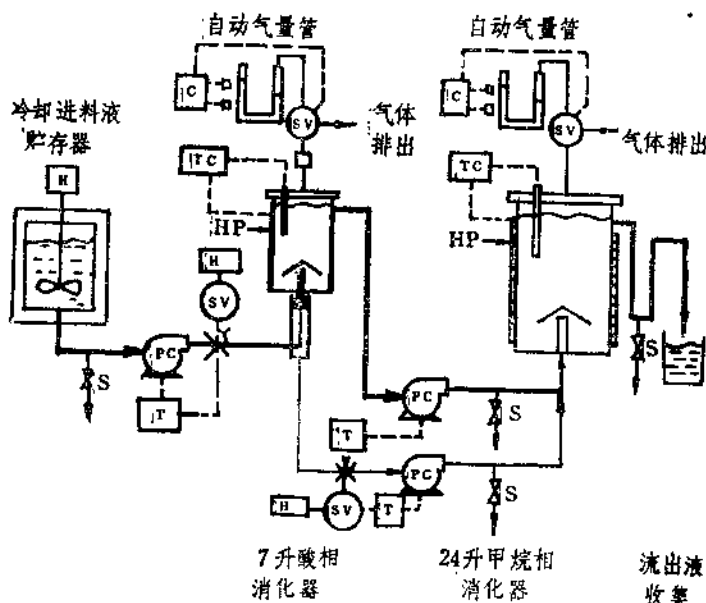


图1 改进的连续流动的两相（不混合的上流式消化器）消化系统的示意图。

PC=泵，SV=电磁阀，H=加热箱，V=夹紧阀，S=取样水门，T=计时器，HP=加热垫管，TC=控温器，C=数字计数器。

上述理论产量和气体成分都是根据下面的假设计算出来的。

原料中全部碳（有机和无机碳）是生物化学反应，并且转化和参与产生沼气（甲烷和CO₂）。挥发性固体的20%被利用于细胞的生物合成。

粗污泥微酸性，显然是一种营养上平衡的原料。在浓度对厌氧消化的抑制方面不存在重金属。

表 2

单级CSTR高速中温消化粪污的性能特征

	进 行							
	1	2	3	4	5	6	7	8
原料总固体 (重量%)	4.7	1.7	4.7	4.7	12.6	3.8	6.1	6
HRT (天)	19	18	17	13	6.9	5	4.3	2.9
负荷率 (公斤/米 ³ ·天)	1.28	1.41	1.44	1.92	10.09	5.51	9.13	12.82
甲烷 (分子%)	73	70	68	70	67	58	51	61
甲烷产量 (SCM/公斤 VS)	0.31	0.31	0.26	0.29	0.21	0.08	0.05	0.06
甲烷产率 (容积/培养容积·天)	0.39	0.26	0.37	0.55	1.9	0.41	0.25	0.76
消化器挥发酸 (毫克/升)	100	80	130	160	2500	1370	3220	3820

表3 用于运行改进的两步消化系统的初级粗
污泥化学特性

分 析	结 果
总固体 (重量%)	6.11
挥发性固体 (TS的干重%)	60.98
灰分 (TS的干重%)	39.02
挥发悬浮固体 (毫克/升)	28230
基本分析 (干重%)	
碳	38.4
氢	5.4
氮	2.70
硫	0.88
磷	2.98
氧 (有差别)	16.7
热值 (干焦耳/公斤) (天)	2473
氨态N ₂ (毫克/升)	260
凯氏N ₂ (毫克/升)	1400
总COD (毫克/升)	45140
滤出液COD (毫克/升)	6960
滤出液TOC (毫克/升)	2360
挥发性酸 (毫克/升)	
乙酸	1500
丙酸	810
异丁酸	120
n-丁酸	307
异戊酸	200
n-戊酸	40
按总乙酸	2600

碱度 (毫克/升按CaCO₃)

总碱度	11800
碳酸盐	9630
pH	6.7
氧化-还原势 (mV)	33℃下 + 307
金属含量 (毫克/升)	
Cd	2.4
Ca	3990
Cu	16.0
Ni	2.8
Pb	23
Zn	37
Cr ³⁺	566
Cr ⁶⁺	0.001
Cr (总计)	566
固相	561
液相	5
Ba	8.8
Hg	0.01
Se	0.5
Fe	416

酸相消化器在约20%容积进料流速的速率下,用浓缩的底部取出的污泥运转。甲烷消化器中底部污泥不回收。在两种水力滞留期间,从改进的上流式两步系统的运行,编制出稳态性能数据在表4和表5中所示。表4指明,在5.5天HRT的系统条件下,可得到甲烷产量为0.42立方米/添加公斤 VS (6.7 立方呎/磅)。在第一级消化器中产酸发酵占优

势,这是所预料的,并且由培养料 pH、氧化还原势、甲烷产量和流出液挥发酸浓度所表明。甲烷产量是理论值的67%,这在高负荷、短HRT和浓缩污泥原料的可比较的条件下,污水污泥或其它的特殊原料的最大报导产量用于本研究中。3.5容积/培养液容积一天的甲烷产率还比报导的污泥或其它特殊原料的甲烷产率高。在表4指出的运行条件下,原料中约69.5%(重量)的VS转化为沼气;于是总VS减少大于69.5%。

表4.在5.5天的HRT(酸相为1.1天和甲烷相为4.4天)和6.1%(重量)原料TS含量下,操作改进的两步上流式中温消化系统的性能

运行条件/性能	酸相	甲烷相	系统
持续运转(无HRT)	46	13	19
负荷率(公斤/米 ³ ·天)	33.6	8.7	6.9
VSS(毫克/升)	5050	19640	19640
	(上流)		
	57880		
	(下流)		
气体产量			
甲烷产量(米 ³ /公斤VS)	0.003	0.416	0.419
甲烷产率			
(容积/培养液容积·天)	0.09	3.51	2.78
气体成分(分子%)			
CH ₄	31.2	68.1	6.78
CO ₂	61.4	31.3	31.5
N ₂	4.4	0.6	0.7
H ₂	0.0	0.0	0.0
流出液特性			
pH	6.1	7.2	7.2
氧化还原势(Ec)(mV)	-289	-354	-354
碱度(按CaCO ₃ 毫克/升)			
总量	7850	14600	14600
碳酸盐	3820	14550	14550
NH ₃ -N(毫克/升)	520	720	720
挥发酸(毫克/升)			
乙酸	2490	40	40
丙酸	1900	21	21
异丁酸	210	0	0
n-丁酸	560	0	0

异戊酸	300	0	0
n-戊酸	180	0	0
总计(以乙酸)	1835	60	60
乙醇(毫克/升)	20	0	0
COD(毫克/升)			
总量			
上流液	16970	17980	17980
下流液	67100	--	--
流出液			
上流液	9310	2312	2312
下流液	8820	--	--
可溶TOC(毫克/升)			
上流液	3140	610	610

表5.在5.9天的HRT(酸相为1.3天和甲烷相为4.6天)和5.8%(重量)TS含量的原料下,运行改进的两步上流式中温消化系统的性能

运行条件/性能	酸相	甲烷相	系统
持续运行(无HRT)	35	10	8
负荷率(公斤/米 ³ ·天)	28.84	7.85	6.25
气体产量			
甲烷产量(米 ³ /添加公斤VS)	0.06	0.42	0.48
甲烷含量(分子%)	59.2	70.1	68.4
甲烷产率(容积/容积·天)	1.77	3.27	2.96
流出液特性			
pH	6.6	7.2	7.2
挥发酸(毫克/升)			
乙酸	643	77	77
丙酸	2251	48	48
异丁酸	123	0	0
n-丁酸	141	0	0
异戊酸	266	0	0
n-戊酸	79	0	0
己酸	0	0	0
总计(以乙酸)	2827	118	118
乙醇(毫克/升)	0	0	0

表5中报导的资料表明,在较高HRT和较低浓度的进料污泥下,运用该系统仍能得到较高的甲烷产量0.48米³/添加公斤VS(7.7立方呎/磅VS)。这一甲烷产量为理论值的77%。在表5中指出的运行条件下,约74.5%

的VS进料转化为沼气;这样总VS的减少大于74.5%。自报导污泥VS可生物降解低于80%以来,在本研究中观察到的VS减少可能是最大的。

工程的意义

两步上流式消化工艺产生大量甲烷气和减少发酵容积有显著的改进(降低装置投资费用),这与常规消化工艺相比较而言。例如,对每天负载90.9吨污泥固体,在5.5天的HRT下,用3.6%(重量)TS的原料污泥运行的常规单级CSTR消化装置将要13600米³(480000呎³)的发酵器容积(表6)。根据表2中的数据,为在5.5天的短的HRT下运行获得稳定的消化,选择3.6%(重量)的TS浓度。这种处理是一种净能消耗,因为装置运行需要的能量比消化器产生甲烷的能值大。相比之下,两步上流式消化方法处理6%(重量)的TS原料污泥只需设计8270米³(292000呎³)的总的发酵器容积,并且还显示出823×10⁶千焦耳/天(780百万Btu/天)的净能产量。这样,常规消化中没有净能产生,而两步处理工艺获得约83%的甲烷可作为余气利用。

与常规消化相比,两步上流式消化法的另一重要改进是达到了显著高的挥发性固体减少(表6)。所以,两步系统处理污泥的费用是常规方法的三分之一。

表6.在5.5天的HRT下,假定常规的和两步上流式中温(35℃)消化系统来稳定和气化90.9吨/天(按干固体计)污泥的比较

运行条件/性能	常规	两步上流式
原料VS(重量%)	2.2	3.7
负荷率(公斤/米 ³ ·天)	4.01	6.57
甲烷产量(米 ³ /添加公斤VS)	0.125	0.481
甲烷产率(容积/培养容积·天)	0.5	2.8
VS还原成气体(%)	24	75
总的甲烷产量(米 ³ /天)	6797	26621
估算运行能量需要(10 ⁶ 千焦耳/天)		

原料污泥加热	236	161
搅拌	6.33	0
泵	2.11	3.2
加热、通风、照明、其它	8.44	5.2
总计	273	170
净能产量(10 ⁶ 千焦耳/天)	-20	823
消化器容积(10 ³ 米 ³)	13.6	8.3

结 论

以高金属含量城市初级污泥的研究工作表明,这种原料尽管有大量的重金属存在,但仍能消化并显示出高的甲烷产量。当进行常规单级高速消化时,在18天的HRT条件下能得到0.31标准米³/添加公斤VS(5标准呎³/磅VS)的甲烷产量(理论产量的50%)。用常规消化法获得最大甲烷产率为1.9容积/容积/天,但是以一种TS浓度非常高(12.6%)的原料。在HRT小于10天,并且用浓缩的污泥进料,常规消化器中发生不正常的酸性消化。

用改进的两步系统的研究表明,HRT在0.9—1.5天之间对上流式酸相消化将是最适的。HRT在约4—5之间对上流式甲烷相消化将是最适的。上流式消化器不必机械搅拌或压缩气体搅拌。不像单级CSTR消化一样,上流式两步系统能处理浓缩的污泥,无甲烷发酵过程的酸化。有机固体的液化以及乙酸和较多挥发酸的产生是在酸相消化器中占优势的生化反应,酸相消化器中大约50%的颗粒有机物被液化。在酸相消化器中有少数VA转化为乙酸。较多的挥发酸转化为乙酸和甲烷是甲烷消化器中的主要反应。酸相反应是在低pH值和比甲烷相反应器的氧化还原势高的条件下发生的。不必从甲烷消化器底部排除浓缩的污泥。在5.5天和5.9天的HRT下,从两步上流式消化中分别获得0.42标准米³/添加公斤VS(6.7标准呎³/磅VS)和0.48标准米³/添加公斤VS(7.7标准呎³/磅VS,理论产量的77%)的甲烷产量。甲烷消化器用6—7%(重量)的TS原料,在5—6天的HRT下得到3.5容积/容积·天的甲烷产率。以

气沼一

方装

方印

农场中温消化器工艺参数对甲烷产率的影响

A. Wellinger

摘要: 在两年的观测期中, 监测了八个农场消化器对牛粪, 猪粪或鸡粪及其混合料的发酵, 产气量和添加新粪料的数量逐日记录。气体成分以及新粪料和发酵粪料的 pH 值、总固体和挥发性固体、总氮和氨态氮以及挥发性脂肪酸一月测定一次或两次。

结果表明, 农村装置在缺乏控制的条件下, 和以前严格控制的实验室和中间试验所证明的一样, 温度和 HRT 是影响产气率的最重要的参数。但是, 氨、乙酸和丙酸至少部分地影响最终产气量, 不过与正常操作条件下的温度和滞留时间相比, 它们都是次要的。

缓冲能力的计算表明, 它们可以与氨和 VFA 浓度相联系, 因而适于作为综合参数以控制过程的稳定性。

引言

在实验室和中试消化器中, 理化参数对动物粪便生成甲烷的作用, 早在三十年代以来就发表了大量的研究材料。注重的焦点集中在温度和料液滞留时间 (HRT), 或负荷率 (LR), 以及氨和挥发性脂肪酸 (VFA) 的组合量。如同通常的科学研究一样, 为了使系统处于控制之下, 实际上所有的实验一次只改变一个参数。

可是, 在大型消化器中, 没有任何参数能在长时间保持不变。因此, 应当证明是否在同一时间若干参数连续变化的情况下, 可能得出与实验室规模的实验有某些重要区别的

结论。

通过在瑞士两年时间监控所收集的大量数据的基础上, 试图确定某些关键参数相互关联的重要性。

这个方案的部分结果在以前的论文中已有讨论。

方法

装置介绍

所研究的沼气装置技术详情在以前发表的文章中已作过介绍。表 1 给出了本文介绍的消化器特征。除了装置 D 的碎秸秆已被利用以外, 所有奶牛粪便都含有来自垫层的碎秸秆 (每头奶牛每天 0.5~1kg)。

更高浓度的原料和较短的 HRT 期望得到更高的甲烷产率。

大约 75% 的粗污泥 VS 被气化; 照 80% 以下的污泥 VS 被正常地生物降解, 这一结果可能是最大的原料转化效率。应用上流式两步消化带来相当大的能学和经济学的优点。与单级常规消化相比, 这种新的工艺有 80%

以上的甲烷能源可作为剩余能源利用。改进的两步厌氧消化法的消化器容积是常规消化法的消化器容积的 60%。同样地, 应用上流式两步消化, 残留物处理的成本减少到三分之一。

缪连兴译自《Biomass》, 1986, 10,
P97—107。