

牛粪厌氧发酵动力学模型研究*

李道义¹ 李树君¹ 景全荣¹ 吴丽丽¹ 燕晓辉¹ 金鑫²

(1. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083; 2. 中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 建立了牛粪厌氧发酵动力学模型。模型包括水解、酸化、乙酸化和甲烷化4个反应阶段,5步生化反应和4类菌群的生长步骤,考虑了挥发性脂肪酸、氢离子和游离氨等因素对厌氧反应的抑制作用,以及发酵料液的气液平衡和离子平衡。利用该模型对牛粪批次和连续高温干式厌氧发酵实际运行进行动态模拟,模拟结果表明氨氮质量浓度、甲烷产率、pH值等与试验数据吻合较好。

关键词: 牛粪 厌氧发酵 沼气 动力学模型

中图分类号: S216.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)S2-0117-07

Dynamic Model of Dairy Manure Anaerobic Digestion

Li Daoyi¹ Li Shujun¹ Jing Quanrong¹ Wu Lili¹ Yan Xiaohui¹ Jin Xin²

(1. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of dairy manure was conducted. The model included an enzymatic hydrolytic step and four bacterial steps, also focused volatile fatty acid, pH value, free ammonia inhibition, plus gas-liquid equilibrium and ions equilibrium. The model was applied for the simulation of batch and continuous dry thermophilic digestion of dairy manure, and the result compared favorably with experimental data.

Key words: Dairy manure Anaerobic digestion Biogas Dynamic model

引言

利用厌氧发酵数学模型,有助于描述和理解厌氧发酵反应过程,为工程设计提供理论指导;有助于工艺优化与控制,从而指导实际生产运行^[1-2]。牛粪厌氧发酵过程中,有机物浓度高、成分复杂、氨氮浓度高,有必要通过数学模型研究来进一步探讨厌氧反应器中物料发酵产甲烷的实际过程^[3]。

本文在 ADM-1^[1]、Hill^[4-5]、Angelidaki^[6]、Keshtkar^[7-8]等模型基础上建立牛粪厌氧发酵动力学模型,并利用该模型对牛粪批次和连续高温干式厌氧发酵实际运行进行动态模拟,预测 pH 值、氨氮质量浓度和甲烷产率等参数。

1 动力学模型

1.1 模型建立条件设定

在模型推导前,做如下设定:

(1)根据厌氧发酵“四阶段理论”和反应过程特点,将整个反应过程分为水解、酸化、乙酸化和甲烷化等4个反应阶段^[9-10]。反应过程如图1所示^[1]。这4个阶段反应瞬时连续发生。

(2)将整个反应分为5个步骤,分别为:细菌胞外酶作用的物料颗粒水解,产酸菌作用下的可溶性物料降解和合成新的产酸菌,丙酸代谢菌降解丙酸并合成新的丙酸代谢菌,丁酸代谢菌降解丁酸并合成新的丁酸代谢菌,以及甲烷菌代谢乙酸产生甲烷并合成新的甲烷菌^[6,8]。

收稿日期: 2013-05-24 修回日期: 2013-07-07

* 国际科技合作项目(2010DFB60680)

作者简介: 李道义,工程师,博士,主要从事生物质能工程技术研究,E-mail: daoyili@126.com

通讯作者: 李树君,研究员,博士生导师,主要从事农副产品加工、生物质能和生物复合材料研究,E-mail: lisj@caams.org.cn

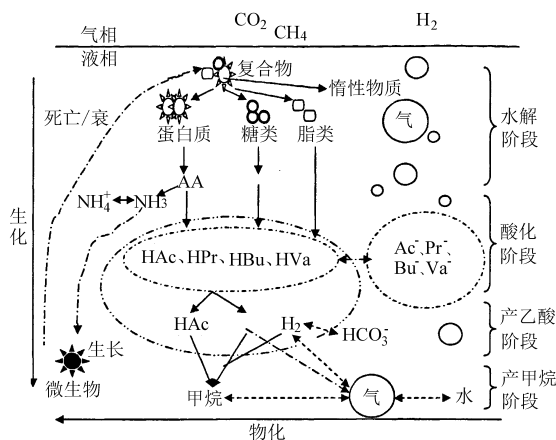


图1 厌氧发酵反应过程

Fig.1 Reaction mechanism of anaerobic digestion

(3)将微生物菌群分为酸化菌、丙酸代谢菌、丁酸代谢菌和甲烷菌4类,不考虑微生物菌群间差别,认为其内部结构一致,将微生物视作单一组分,并表达为 $C_5H_7NO_2$ ^[4]。考虑微生物的衰亡,但不考虑死亡菌体在反应器中的降解^[1]。

(4)将物料中的有机物成分简化为可溶性的 $(C_6H_{10}O_5)_s$ 和不可溶的 $(C_6H_{10}O_5 \cdot nNH_3)_{is}$ ^[5]。假定不可溶部分仅在水解阶段被酶水解并释放出 NH_3 ^[4]。

(5)考虑抑制性因素对反应过程的影响,包括:水解阶段挥发性脂肪酸对水解过程的抑制,产甲烷阶段游离氨对甲烷菌活性的抑制和 pH 值对厌氧发酵过程的抑制等^[1,8]。

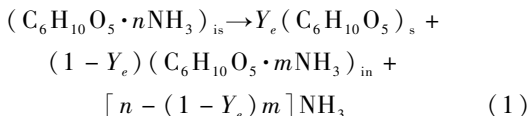
(6)反应器处于理想搅拌状态,发酵料液和微生物均匀分布,且液相中的离子一直处于平衡状态。

(7)温度和反应器空腔体积恒定,不考虑物料体积变化。

(8)沼气包括甲烷、二氧化碳和水蒸气;气体符合理想气体定律;气体压力恒定;沼气被水蒸气饱和;氨的溶解度高,不考虑其挥发;甲烷的溶解度较低,不考虑其在水中的溶解;考虑二氧化碳在水中的溶解平衡和酸碱平衡。

1.2 生化反应方程式

(1)在水解阶段,不可溶物料在胞外酶的作用下,水解成可溶性物料,并释放出 NH_3 。水解过程化学方程式为^[4]



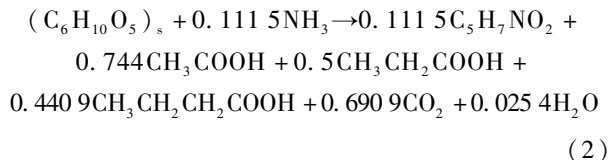
式中 Y_e ——水解效率

n, m ——常数,并可根据物料种类或来源不同,做适当调整^[5]

in 表示不可降解的惰性有机物颗粒,如木质素等。

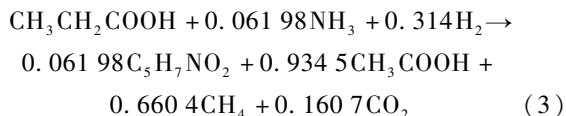
该反应符合一级反应动力学方程,并受挥发性脂肪酸竞争性抑制^[1,6]。通过此方程式,可以计算出可溶性有机物、不可溶有机物、氨氮的产率系数分别为 $Y_e, 1 - Y_e$ 和 $n - (1 - Y_e)m$ 。

(2)在酸化阶段,可溶性物料在产酸菌作用下,降解成挥发性脂肪酸,释放出二氧化碳和水,并合成新的产酸菌。酸化反应过程化学方程式为



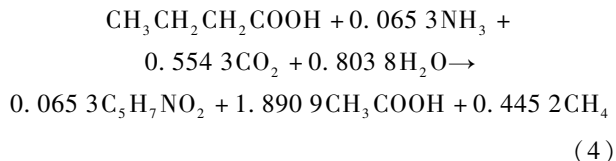
该反应符合一级反应动力学的 Monod 方程,受 pH 值影响^[1,6]。

(3)丙酸降解成乙酸的反应可分为2步:第1步为丙酸降解成乙酸,并产生氢气和二氧化碳;第2步为氢气和二氧化碳合成为甲烷。2步反应化学方程式合并表达为^[6]



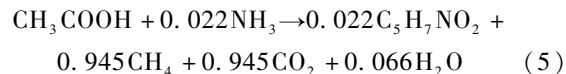
该反应符合一级反应动力学的 Monod 方程,受 pH 值影响并受乙酸非竞争性抑制^[1,6]。

(4)丁酸降解成乙酸过程可分为2步:第1步为丁酸降解成乙酸,并产生氢气和二氧化碳;第2步为氢气和二氧化碳合成为甲烷。2步反应化学方程式合并表达为^[6]



该反应符合一级反应动力学的 Monod 方程,受 pH 值影响并受乙酸非竞争性抑制^[1,6]。

(5)乙酸产甲烷反应化学方程式为^[6]



该反应符合一级反应动力学的 Monod 方程,受 pH 值影响,并受游离氨的非竞争性抑制^[1,6]。

1.3 微生物生长动力学方程

厌氧发酵条件下微生物在非竞争性抑制和 pH 值影响下的比增长速率表达为^[8]

$$\mu_A = \mu_{\max A} \frac{C_s}{K_{ss} + C_s} F_A(V_{pH}) \quad (6)$$

$$\mu_{AP} = \mu_{\max AP} \frac{C_{pr}}{K_{spr} + C_{pr}} \frac{K_{ipr}}{K_{ipr} + C_{ac}} F_{AP}(V_{pH}) \quad (7)$$

$$\mu_{AB} = \mu_{\max AB} \frac{C_{but}}{K_{sbut} + C_{but}} \frac{K_{ibut}}{K_{ibut} + C_{ac}} F_{AB}(V_{pH}) \quad (8)$$

$$\mu_M = \mu_{\max M} \frac{C_{ac}}{K_{sac} + C_{ac}} \frac{K_{iam}}{K_{iam} + C_{fa}} F_M(V_{pH}) \quad (9)$$

式中 μ_A ——酸化菌的比生长速率, d^{-1}
 μ_{AP} ——丙酸代谢菌的比生长速率, d^{-1}
 μ_{AB} ——丁酸代谢菌的比生长速率, d^{-1}
 μ_M ——甲烷菌的比生长速率, d^{-1}
 $\mu_{\max A}$ ——酸化菌的最大比生长速率, d^{-1}
 $\mu_{\max AP}$ ——丙酸代谢菌的最大比生长速率, d^{-1}
 $\mu_{\max AB}$ ——丁酸代谢菌的最大比生长速率, d^{-1}
 $\mu_{\max M}$ ——甲烷菌的最大比生长速率, d^{-1}
 K_{ss} ——酸化菌的 Monod 常数, mol/L
 K_{spr} ——丙酸代谢菌的 Monod 常数, mol/L
 K_{sbut} ——丁酸代谢菌的 Monod 常数, mol/L
 K_{sac} ——甲烷菌的 Monod 常数, mol/L
 K_{ipr} ——乙酸对丙酸代谢菌的抑制常数, mol/L
 K_{ibut} ——乙酸对丁酸代谢菌的抑制常数, mol/L
 K_{iam} ——游离氨对乙酸代谢菌的抑制常数, mol/L
 $F_A(V_{pH})$ ——酸化菌经验性 pH 值影响因数
 $F_{AP}(V_{pH})$ ——丙酸代谢菌经验性 pH 值影响因数
 $F_{AB}(V_{pH})$ ——丁酸代谢菌经验性 pH 值影响因数
 $F_M(V_{pH})$ ——甲烷菌的经验性 pH 值影响因数
 $F_A(V_{pH})$ 、 $F_{AP}(V_{pH})$ 、 $F_{AB}(V_{pH})$ 、 $F_M(V_{pH})$ 统一表达为^[1]

$$F(V_{pH}) = \frac{1 + 2 \times 10^{0.5(V_{pK1} - V_{pK_h})}}{1 + 10^{V_{pH} - V_{pK_h}} + 10^{V_{pK1} - V_{pH}}} \quad (10)$$

式中 V_{pK1} 、 V_{pK_h} ——微生物受到 50% 抑制时的 pH 值下限和上限

一般来说,不同微生物具有不同的 V_{pK1} 和 V_{pK_h} 。游离挥发性脂肪酸的抑制影响已经隐含于该 pH 值函数中^[1]。

1.4 物料平衡方程

将循环批次进料过程分为 4 个阶段:①在已知初始条件下, t_r 时间内,反应器内无进出料,且混合均匀,有气体释放,过程物料平衡可用式(11)~(16)来表达。② V_s 体积的发酵剩余物快速排出反应器。③ V_s 体积物料(物料初始条件已知)快速进入反应器。④反应器重新快速完全混合,准备进入下一个循环。

根据生物化学的反应方程式和微生物生长的动力学方程,可以将 t_r 时间内反应器中的物料平衡方程表达为^[8]

$$\frac{dC_{is}}{dt} = -K_0 \frac{K_{iVFA}}{C_{ac} + C_{pr} + C_{but} + K_{iVFA}} C_{is} \quad (11)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = Y_e K_0 \frac{K_{iVFA}}{C_{ac} + C_{pr} + C_{but} + K_{iVFA}} C_{is} - \frac{1}{113 \times 0.1115} \mu_A X_A \quad (12)$$

$$\frac{dC_{ac}}{dt} = \left(\frac{0.744}{0.1115} \mu_A X_A + \frac{0.9345}{0.06198} \mu_{AP} X_{AP} + \frac{1.8909}{0.0653} \mu_{AB} X_{AB} - \frac{1}{0.022} \mu_M X_M \right) / 113 \quad (13)$$

$$\frac{dC_{pr}}{dt} = \left(\frac{0.5}{0.1115} \mu_A X_A - \frac{1}{0.06198} \mu_{AP} X_{AP} \right) / 113 \quad (14)$$

$$\frac{dC_{but}}{dt} = \left(\frac{0.4409}{0.1115} \mu_A X_A - \frac{1}{0.0653} \mu_{AB} X_{AB} \right) / 113 \quad (15)$$

$$\frac{dC_{am}}{dt} = [n - (1 - Y_e)m] K_0 \frac{K_{iVFA}}{C_{ac} + C_{pr} + C_{but} + K_{iVFA}} C_{is} - (\mu_A X_A + \mu_{AP} X_{AP} + \mu_{AB} X_{AB} + \mu_M X_M) / 113 \quad (16)$$

式中 C_{is} ——不可溶物料浓度, mol/L
 C_s ——可溶物料浓度, mol/L
 C_{ac} ——乙酸浓度, mol/L
 C_{pr} ——丙酸浓度, mol/L
 C_{but} ——丁酸浓度, mol/L
 C_{am} ——氨氮浓度, mol/L
 K_0 ——水解常数, d^{-1}
 K_{iVFA} ——VFA 对水解的抑制常数, mol/L
 X_A ——酸化菌的生物量质量浓度, g/L
 X_{AP} ——丙酸代谢菌的生物量质量浓度, g/L
 X_{AB} ——丁酸代谢菌的生物量质量浓度, g/L
 X_M ——甲烷菌的生物量质量浓度, g/L

113 为 $C_5H_7NO_2$ (微生物的化学表达式) 的分子量。
当出料和进料结束时,物料迅速混合均匀,根据质量守恒定律,则有

$$C_{Ai} = \frac{C_{Af} + RC_{Ac}}{R + 1} \quad (17)$$

其中

$$R = \frac{V_l - V_s}{V_s}$$

式中 C_{Ai} 、 C_{Af} 、 C_{Ac} ——A 组分在进料混合后、进料和进料前的浓度

V_l ——反应料液体积, L

V_s ——出料体积, L

令

$$t_r = \frac{V_s}{F} \quad (18)$$

则

$$V_{HRT} = \frac{V_l}{F} = t_r (R + 1) \quad (19)$$

式中 t_r ——进料间隔期, d

F ——进料速率, L/d

V_{HRT} ——反应的水力停留时间, d

通过引入参数 t_r 、 R 对反应的进出料过程进行描述。 $t_r \in (0, V_{\text{HRT}}]$, $R \in [0, +\infty)$ 。当 $t_r = V_{\text{HRT}}$ 时, $R = 0$, 此时为批次厌氧发酵反应; 当 $t_r \rightarrow 0$ 时, $R \rightarrow +\infty$, 此时为连续进出料的全混合式厌氧发酵反应。

1.5 生物量平衡方程

微生物生物量的平衡方程可以用 Monod 方程来表达^[6]

$$\frac{dX_i}{dt} = (\mu_i - b_i) X_i \quad (20)$$

式中, i 为 A、AP、AB、M 时, 分别代表酸化菌、丙酸代谢菌、丁酸代谢菌和甲烷菌; b_i 为微生物 i 的衰减速率, d^{-1} ; 假定 b_i 为 μ_i 最大值的 5%。

1.6 气液平衡方程

在发酵系统中, 二氧化碳、甲烷气体可视为理想气体, 描述其气相和溶解平衡的经验性公式可由亨利定律来加以描述^[1]。因此有

$$P_t = P_c + P_m + P_w \quad (21)$$

$$\frac{V_g}{RT} \frac{dP_c}{dt} = N_c V_l - \frac{P_c}{P_t} F_g \quad (22)$$

$$\frac{V_g}{RT} \frac{dP_m}{dt} = N_m V_l - \frac{P_m}{P_t} F_g \quad (23)$$

$$N_m = \left(\frac{0.6604}{0.06198} \mu_{\text{AP}} X_{\text{AP}} + \frac{0.4552}{0.0653} \mu_{\text{AB}} X_{\text{AB}} + \frac{0.945}{0.022} \mu_{\text{M}} X_{\text{M}} \right) / 113 \quad (24)$$

$$N_c = \left(\frac{0.6604}{0.1115} \mu_{\text{A}} X_{\text{A}} + \frac{0.1607}{0.06198} \mu_{\text{AP}} X_{\text{AP}} - \frac{0.5543}{0.0653} \mu_{\text{AB}} X_{\text{AB}} + \frac{0.945}{0.022} \mu_{\text{M}} X_{\text{M}} \right) / 113 \quad (25)$$

$$F_g = \frac{P_t V_l}{P_t - P_w} (N_c + N_m) \quad (26)$$

$$\frac{P_c}{H_c} = C_{\text{fc}} \quad (27)$$

式中 N_c 、 N_m ——二氧化碳、甲烷的产率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{d})$

F_g ——沼气迁移速率, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{d})$

P_t ——反应器压力, Pa

P_w ——饱和水蒸气压力, Pa

P_c ——二氧化碳分压力, Pa

P_m ——甲烷分压力, Pa

C_{fc} ——游离二氧化碳浓度, mol/L

H_c ——二氧化碳亨利常数

1.7 离子平衡

离子平衡方程是模型的重要组成部分, 和微生物生长动力学方程、物料平衡方程、气液平衡方程共同组成厌氧发酵的动力学模型。pH 值的计算参照

文献[7], 采用迭代法计算。仅考虑影响 pH 值的主要离子。离子平衡方程为

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{Ac}^-] + [\text{Pr}^-] + [\text{But}^-] - [\text{NH}_4^+] + [\text{Z}] \quad (28)$$

$$V_{\text{pH}} = -\lg C_h \quad (29)$$

则式(28)可以表达为

$$C_h - k_w / C_h - \frac{k_{a1} C_{\text{fc}}}{C_h} - 2 \frac{k_{a1} k_{a2} C_{\text{fc}}}{C_h} - \frac{C_{\text{ac}}}{1 + C_h / k_{a3}} - \frac{C_{\text{pr}}}{1 + C_h / k_{a4}} - \frac{C_{\text{but}}}{1 + C_h / k_{a5}} + \frac{C_{\text{am}}}{1 + k_{a6} / C_h} - C_Z = 0 \quad (30)$$

式中 C_h ——氢离子浓度, mol/L

k_w 、 k_{a1} 、 k_{a2} 、 k_{a3} 、 k_{a4} 、 k_{a5} 、 k_{a6} ——电离常数

1.8 物料参数设定

根据假设条件, 物料中不可溶性底物和可溶性底物的浓度表达为

$$C_{\text{is}} = \frac{C_{\text{TVS}} - C_{\text{SVS}} - X}{162 + 17n} \quad (31)$$

$$C_s = \frac{C_{\text{SVS}} - 60C_{\text{ac}} - 74C_{\text{pr}} - 88C_{\text{but}}}{162} \quad (32)$$

式中 C_{TVS} 、 C_{SVS} ——总挥发性成分和可溶性挥发性成分质量浓度, g/L

1.9 模型计算

采用 C# 对动力学模型进行了编程计算。所编写的软件包括: 初值输入、模拟计算及结果输出 3 大模块。厌氧发酵的基本工艺参数和试验初值输入软件后, 经过模拟计算模块计算出某一时刻微生物的生物量、pH 值、挥发性脂肪酸和氨氮质量浓度及甲烷产率等反应过程参数, 计算结果以 TXT 文件形式输出。将结果输入 Microsoft Office Excel 2007 进行回归计算, 得到相应的曲线。模型计算流程如图 2 所示。

2 模型计算结果与分析

2.1 对牛粪批式高温干式厌氧发酵试验的模拟

将前期批式厌氧发酵试验^[11~12]物料和反应条件参数输入软件, 进行模拟计算。计算过程中所用常量参数见表 1^[6,8]。初始接种物微生物质量浓度设为: $X_{\text{A}} = 0.3 \text{ g}/\text{L}$ 、 $X_{\text{AP}} = 1.0 \text{ g}/\text{L}$ 、 $X_{\text{AB}} = 1.0 \text{ g}/\text{L}$ 、 $X_{\text{M}} = 1.0 \text{ g}/\text{L}$ 。

图 3 为批式厌氧试验甲烷日产量、累积甲烷气量、氨氮质量浓度和 pH 值模型预测结果和试验实际值^[11]的比较。从图 3a 和图 3b 可以看出, 模型的预测结果基本反映了厌氧发酵的产气规律, 产气峰值和甲烷累积产量基本一致。总体而言, 该模型能较为准确地预测批次厌氧发酵的产气效果, 所需参

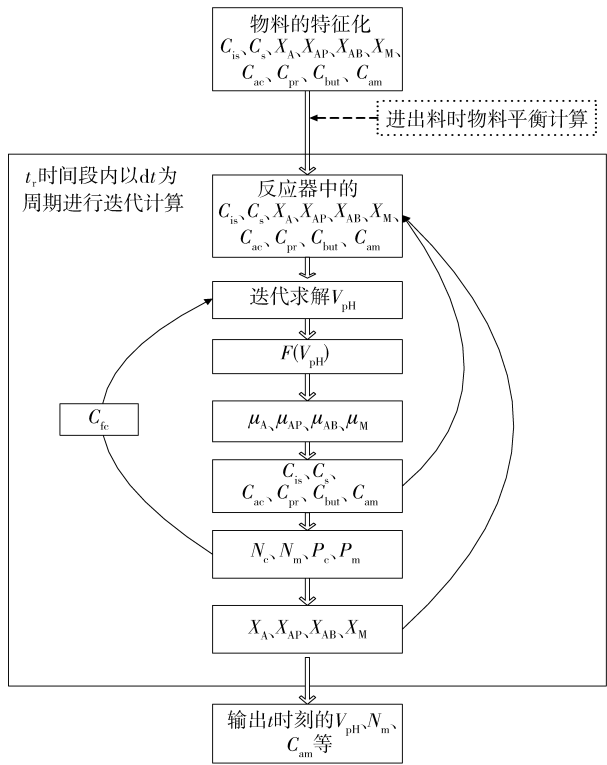


图 2 模型计算流程图

Fig. 2 Sketch map of dynamics model calculation

表 1 动力学参数和理化常量

Tab.1 Kinetic parameters and physicochemical constants

参数	数值	备注
K_0/d^{-1}	1.0	水解速率
μ_{maxA}/d^{-1}	5.0	最大产酸菌生长速率
μ_{maxAP}/d^{-1}	0.54	最大丙酸代谢菌生长速率
μ_{maxAB}/d^{-1}	0.68	最大丁酸代谢菌生长速率
μ_{maxM}/d^{-1}	0.60	最大乙酸代谢菌生长速率
$K_{ss}/mol \cdot L^{-1}$	3.1	产酸菌 Monod 常数
$K_{spr}/mol \cdot L^{-1}$	2.0	丙酸代谢菌 Monod 常数
$K_{sbut}/mol \cdot L^{-1}$	3.5	丁酸代谢菌 Monod 常数
$K_{sac}/mol \cdot L^{-1}$	30.0	甲烷菌 Monod 常数
$K_{iVFA}/mol \cdot L^{-1}$	5.5	水解 VFA 抑制常数
$K_{ipr}/mol \cdot L^{-1}$	0.016	乙酸对丙酸代谢菌抑制常数
$K_{ibut}/mol \cdot L^{-1}$	0.012	乙酸对丁酸代谢菌抑制常数
$K_{iam}/mol \cdot L^{-1}$	0.015 3	游离氨对甲烷菌抑制常数
K_{a1}	6.30	
K_{a2}	10.15	
K_{a3}	4.76	
K_{a4}	4.89	电离常数 pK 值
K_{a5}	4.89	
K_{a6}	8.42	
K_w	13.14	
V_{pKl}	6.0 (丙酸代谢菌、丁酸代谢菌和甲烷菌)	经验 pH 值抑制下限值
	5.0 (酸化菌)	
V_{pKh}	8.5 (丙酸代谢菌、丁酸代谢菌和甲烷菌)	经验 pH 值抑制上限值
	8.0 (酸化菌)	

数较少,具有一定的实用性。但产气历程的曲线重合度不高,主要原因:①实际试验采用批次发酵工艺,初期发酵罐中残存有少量空气,而模型未考虑氧化还原值对反应的影响^[2,10]。②不同组分如半纤维素、纤维素等,它们的降解速率是不一致的^[13]。而模型对物料组分进行了简化处理,认为物料是均一的,由此会产生一定误差。③模型对反应过程进行了简化,而实际厌氧发酵过程非常复杂。④模型所用反应动力学参数均来自文献资料,和实际反应动力学参数存在一定差异。⑤模型假定反应处于恒温 and 理想搅拌状态,未考虑温度波动、搅拌等对反应的影响^[2]。

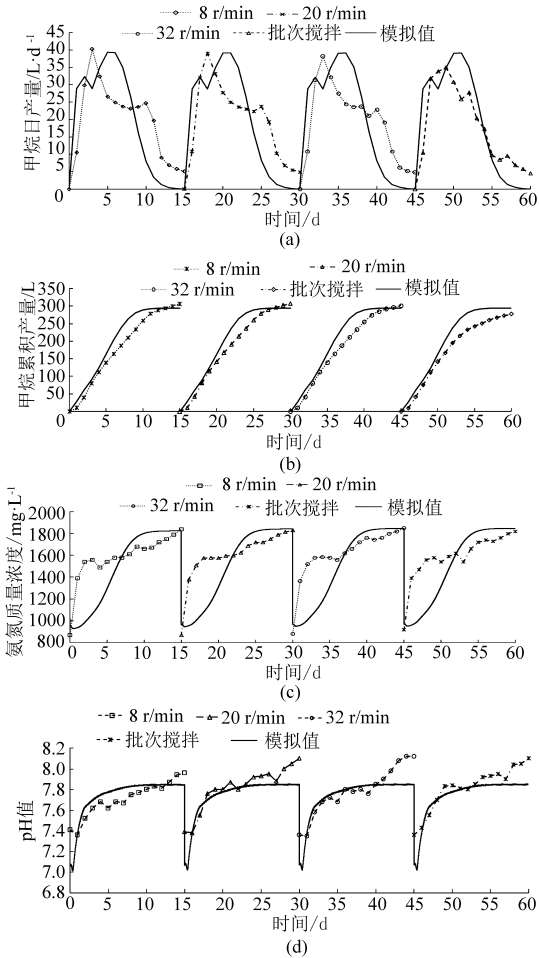


图 3 批次干式厌氧发酵试验模拟结果和实际值的比较

Fig. 3 Comparison between experimental data and prediction of batch thermophilic dry anaerobic digestion of dairy manure

图 3c 为批次厌氧发酵试验氨氮浓度的模型模拟值和实际值的比较。从该图可知,在反应初期氨氮浓度的模拟值和实际值的拟合度较低,实际值明显高于模拟值,但在反应后期则拟合度较好。这可能是试验采用了批次厌氧发酵工艺,在反应的初始阶段,反应器中残存有一定量空气,这种有氧环境促进了水解反应进行,从而在较短时间内释放出大量

氨氮^[10]。

图 3d 为批次厌氧发酵试验 pH 值的模型模拟和实际值的比较。从图可知,模型的模拟结果较好地反映了 pH 值的变化规律。反应初期的 pH 值实际值和模拟值拟合度较高,但反应后期实际 pH 值比模型预测值高,拟合度较差。其主要原因可能是模型将物料简化为 $(C_6H_{10}O_5 \cdot nNH_3)_s$ 和 $C_6H_{10}O_5$ 两部分,未考虑其他元素,且离子平衡时仅考虑了影响 pH 值的主要离子。而牛粪中含有较多磷、硫等元素,这些元素的化合物会对厌氧系统 pH 值产生一定影响^[1]。

模拟值和实际值都未发现系统初期有明显的 pH 值下降过程。这可能是接种比例适宜,接种物中甲烷菌活性较高,加速了挥发性脂肪酸的降解,防止了 pH 值下降。此外,接种物和发酵原来中有较高氨氮含量,对反应系统的 pH 值起到了缓冲作用^[6]。

2.2 对牛粪连续高温干式厌氧发酵的模拟

将牛粪连续高温干式厌氧发酵中试^[14]的物料和反应器运行参数输入软件,进行模拟计算。为使模拟迅速达到稳定状态,反应器中初始微生物质量浓度设定值较高,分别为: $X_A = 0.3\text{ g/L}$ 、 $X_{AP} = 1.0\text{ g/L}$ 、 $X_{AB} = 1.0\text{ g/L}$ 、 $X_M = 1.0\text{ g/L}$ 。图 4 为牛粪连续高温干式厌氧发酵试验($V_{HRT} = 15\text{ d}$)的 pH 值、氨氮质量浓度和甲烷产气率模拟值和实际值比较。从图可知,模型计算结果能较好地预测厌氧反应的实际情况,pH 值和氨氮质量浓度的模拟值和预测值拟合度较好,但甲烷产率的预测值比实际值略低。总体而言,该模型能较为准确地预测连续厌氧发酵的甲烷产率、pH 值和氨氮浓度等重要过程参数的变化。

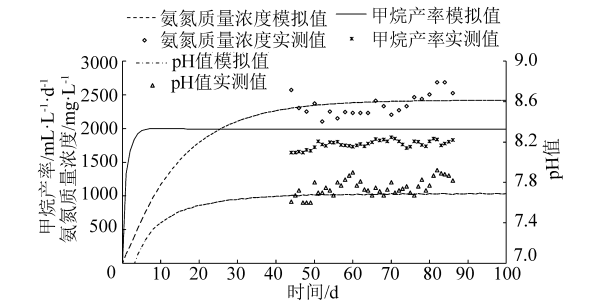


图 4 连续高温干式厌氧发酵试验模拟结果和实测值的比较

Fig. 4 Comparison between experimental data and prediction of continuous thermophilic dry anaerobic digestion of dairy manure

2.3 牛粪厌氧发酵工艺模拟优化

通过比较模型模拟值和试验实际值,表明模型能较好预测批次厌氧发酵试验的产气效果。可利用该模型模拟并比较不同物料参数或者反应器运行条

件时的产气情况,优化工艺参数。

2.3.1 批式高温干式厌氧发酵接种比例模拟优化

初始接种物的微生物质量浓度设置与 2.1 节相同。通过设置进料量和反应有效容积来设置不同的接种比例。模拟结果如图 5 所示。从图 5 可知:接种比例在 $(2:10) \sim (5:10)$ 时,反应都有比较好的产气效果,而接种比例为 $1:10$ 时,反应启动过程较长,不能充分发挥反应器的效率;接种比例越高,反应所需的 V_{HRT} 越短,但产气峰值略有下降。从模型计算结果来看,接种比例为 $2:10$ 时产气效果最佳。考虑到实际干式沼气工程中发酵原料和接种物难以充分搅拌,适当提高接种比例有利于提高反应稳定性和发酵效率。因此,在实际工程中选取 $3:10$ 的接种比例是比较合适的。此结论和文献^[12,15]一致。

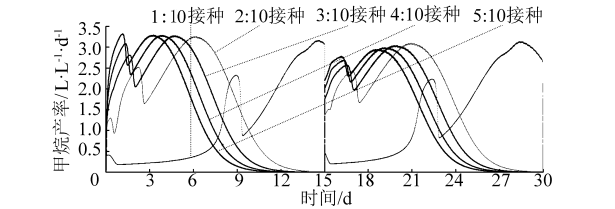


图 5 不同接种比例时批次干式厌氧发酵产气效果模拟
Fig. 5 Dynamic simulation of batch thermophilic dryanaerobic digestion of dairy manure at different inoculation ratio

2.3.2 连续高温干式厌氧发酵水力停留时间模拟优化

初始接种物的微生物质量浓度设置与 2.1 节相同。通过设置不同进料量和反应器有效容积来设置不同的 V_{HRT} 。

图 6 为不同 V_{HRT} 时,连续高温干式厌氧发酵产气情况。反应稳定运行时, V_{HRT} 为 $15、12、10\text{ d}$ 时甲烷产率分别为 $1.98、2.42、2.83\text{ L}/(\text{L} \cdot \text{d})$,挥发性物料甲烷产率分别为 $190、186、181\text{ L/kg}$ 。可见, V_{HRT} 在 $10 \sim 15\text{ d}$ 时,适当缩短 V_{HRT} 能有效提高反应器产气效率,但对物料产气效率影响并不大。搅拌、温度波动等均会影响产气性能^[16],而模型假定反应器处于理想状态,实际最优 V_{HRT} 需在模型优化范围内进一步试验确定。

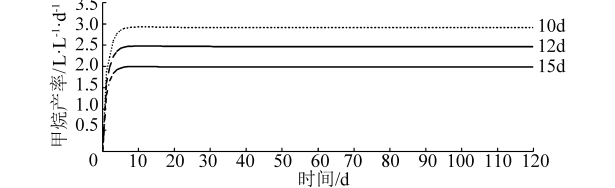


图 6 不同 V_{HRT} 时连续高温干式厌氧发酵产气效果的模拟
Fig. 6 Dynamic simulation of continuous thermophilic dry anaerobic digestion of dairy manure at different V_{HRT}

2.3.3 连续高温干式厌氧发酵碳氮比模拟优化

初始接种物的微生物质量浓度设置与 2.1 节相同。图 7 为碳氮比 6~60(碳氮比为 6/ n)时模型计算结果。可见: $n=0.2$ 时,反应产气效果最好;随着 n 值增加,产气效果逐渐下降。在 $n=0.1$ 时,计算结果显示厌氧发酵系统在初始阶段,出现了“酸败”(图 7 中未显示)。可见,碳氮比为 15~30 比较适宜,过低或过高都会降低发酵产气效果,此结论和文献报道一致^[17]。采用联合发酵工艺,调整进料碳氮比可有助于提高发酵产气效果^[17]。

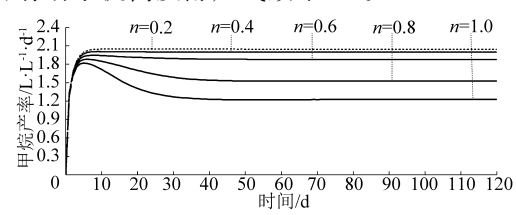


图 7 碳氮比对连续高温干式厌氧发酵产气影响的模拟
Fig.7 Dynamic simulation of continuous thermophilic dry anaerobic digestion of dairy manure at different C/N ratio

3 结论

- (1)建立了牛粪厌氧发酵动力学模型。模型包括了水解、酸化、乙酸化和甲烷化 4 个反应阶段,5 步生化反应和 4 类菌群的生长步骤,考虑了挥发性脂肪酸、pH 值和游离氨对厌氧发酵的抑制性作用,以及反应系统的气液平衡和离子平衡。
- (2)利用该模型对牛粪批次和连续高温干式厌氧发酵实际运行进行动态模拟。结果表明模型计算简便,实用性好,仅需少量实测数据,能较为准确预测批次和连续厌氧发酵过程的甲烷产率、pH 值、氨氮质量浓度等过程参数,可用于指导工程设计和工艺优化与控制。
- (3)利用动力学模型对牛粪高温干式厌氧发酵进行了模拟优化。结果表明牛粪与接种量比例为 3:10,水力停留时间 10~15 d,碳氮比为 15~30 时,产气效果较佳。

参 考 文 献

- 1 国际水协厌氧消化工艺数学模型课题组. 厌氧消化数学模型[M]. 张亚雷,周雪飞,译. 上海:同济大学出版社,2004.
- 2 Alastair J W, Phil J H, Peter J H. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(17):7 928~7 940.
- 3 成喜雨,庄国强,苏志国,等. 沼气发酵过程研究进展[J]. 过程工程学报,2008,8(3):607~615.
Chen Xiyu, Zhuang Guoqiang, Su Zhiguo, et al. Recent research progress in biogas fermentation process[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(3): 607~615. (in Chinese)
- 4 Hill D T. A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis[J]. Transactions of the ASAE, 1982, 25(5):1 374~1 380.
- 5 Hill D T. Simplified Monod kinetics of methane fermentation of animal wastes[J]. Agricultural Wastes, 1983, 5(1):1~16.
- 6 Angelidaki I, Ellegaard L, Ahring B K. A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1993, 42(2):159~166.
- 7 Keshtkar A, Meyssami B, Abolhamd G, et al. Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure[J]. Bioresource Technology, 2003, 87(1):113~124.
- 8 Keshtkar A, Ghaforian H, Abolhamd G, et al. Dynamic simulation of cyclic batch anaerobic digestion of cattle manure[J]. Bioresource Technology, 2001, 80(1):9~17.
- 9 Gujer W, Zehnder A J B. Conversion process in anaerobic digestion[J]. Water Science and Technology, 1983, 15(8): 127~167.
- 10 任南琪,王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- 11 李道义,李树君,刘天舒,等. 搅拌对牛粪干式厌氧发酵效果的影响[J]. 农业机械学报,2013,44(2):117~120.
Li Daoyi, Li Shujun, Liu Tianshu, et al. Effect of mixing on dry anaerobic digestion of dairy manure[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(2):117~120. (in Chinese)
- 12 李道义,李树君,刘天舒,等. 牛粪高温干式厌氧发酵产沼气性能试验[J]. 农业机械学报,2013,44(3):110~113,141.
Li Daoyi, Li Shujun, Liu Tianshu, et al. Dry thermophilic digestion performance test of dairy manure for biogas producing[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3):110~113,141. (in Chinese)
- 13 Veeken A, Hamelers B. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components[J]. Bioresource Technology, 1999, 69(3):249~254.
- 14 景全荣,黄希国,吴丽丽,等. 连续干式厌氧发酵中试系统设计与试验[J]. 农业机械学报,2012,43(增刊):186~189.
Jing Quanrong, Huang Xiguo, Wu Lili, et al. Design and experiment of dry anaerobic digestion pilot plant for biogas producing [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(Supp.):186~189. (in Chinese)
- 15 马传杰,花日茂,郭亮. 接种量对牛粪厌氧干发酵的影响[J]. 家畜生态学报,2008,29(5):81~84.
Ma C J, Hua R M, Guo L. Effect of inoculation concentration on dry anaerobic fermentation [J]. Acta Ecologiae Animalis Domastici, 2008, 29(5): 81~84. (in Chinese)
- 16 Ye C, Jay J C, Kurt S C. Inhibition of anaerobic digestion process: a review[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4 044~4 064.
- 17 Kayhanlian M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions[J]. Environmental Technology, 1999, 20(4):355~365.