

# 鸭粪厌氧消化过程的质能平衡研究

王 星<sup>1</sup>, 刘惠萍<sup>2</sup>, 周 俊<sup>1</sup>, 罗伟中<sup>1</sup>

(1.上海齐耀动力技术有限公司, 上海 201203; 2.上海市发展改革研究院, 上海 200032)

**摘要:**以鸭粪为原料,利用小型厌氧装置开展了厌氧消化工艺的实验研究。实验建立了3个进料浓度梯度,通过逐步提高进料料浆的浓度,研究了在不同进料负荷率情况下,厌氧消化系统的变化趋势,分析了进料负荷率与挥发性脂肪酸、总碱度、氨氮浓度的变化关系。通过建立质量平衡模型发现,当进料负荷率在4.17、8.33、12.5 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>时,单位TS产气率分别为0.34、0.26、0.19 m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> TS,对应的一级反应动力学常数k值分别为0.29、0.17、0.06 d<sup>-1</sup>,鸭粪理论TS产气率为0.44 m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> TS。经过对进料、出料热值的分析,当有机负荷率为8.33 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>,进入厌氧系统的鸭粪有45.36%转变为甲烷、47.05%转变为残余物、7.6%转化为热量散失(或被微生物自身利用)。研究认为当单位TS产气率达到理论TS产气率的60%~70%时,此时的停留时间、进料负荷是最为经济的,这一原则适合普通厌氧消化工程的设计及运行。

**关键词:**鸭粪;厌氧消化;质能平衡

中图分类号:X713 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)09-1886-07 doi:10.11654/jaes.2013.09.026

## The Mass and Energy Balance Research on the Anaerobic Digestion of Duck Droppings

WANG Xing<sup>1</sup>, LIU Hui-ping<sup>2</sup>, ZHOU Jun<sup>1</sup>, LUO Wei-zhong<sup>1</sup>

(1.Shanghai Micropowers Ltd., Shanghai 201203, China; 2.Shanghai Academy of Development and Reform, Shanghai 200032, China)

**Abstract:** To investigate the fermentation features of duck droppings at different loading rates, a lab scale fermentation process for the anaerobic treatment of duck droppings was carried out with an integrated bio-reactor. The experiment set up three step-wisely increased loading rates. The effects of volatile fatty acid, total alkalinity, ammonia nitrogen, retention time and loading rates on fermentation process were studied. With the mass balance equations, a theoretical yield of biogas (0.44 m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> TS) was achieved. At steady state, the yields of biogas were found to be 0.29 d<sup>-1</sup>, 0.17 d<sup>-1</sup>, 0.06 d<sup>-1</sup>, values for first order kinetics were obtained as 0.29 d<sup>-1</sup>、0.17 d<sup>-1</sup>、0.06 d<sup>-1</sup> when loading rates were set at 4.17 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>(TS=5%), 8.33 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>(TS=10%), 12.5 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>(TS=15%), respectively. According to the energy value analysis, 45.36% heat value from duck droppings were converted to methane, 47.05% to residues and 7.6% were lost as waste heat when loading rate was set at 8.33 kg TS·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup>. The research shows that the optimal loading rate and retention time can be obtained when biogas yield is equivalent to 60%~70% of the theoretical biogas yield. The present research achievements can apply for dimensioning completely stirred tank reactors digestion organic wastes from food processing industries, animal waste slurries or biogas crops.

**Keywords:** duck droppings; anaerobic digestion; mass and energy balance

近年来,我国的养殖业迅速从庭院养殖向集约化、规模化、商品化方向发展,特别是在大中城市周围,畜禽养殖场越来越多,规模越来越大。集约化、规模化畜禽业的经济效益十分显著,我国大中型畜禽养

收稿日期:2012-12-29

基金项目:2011年上海市科委崇明科技专项(崇明生态岛区域有机固废生物质能综合利用研究,11dz1210700)

作者简介:王 星(1981—),男,湖北省宜昌市人,博士,高级工程师,从事农业、食品等行业的废弃物处理、沼气资源的开发及利用。E-mail:xingwang@foxmail.com

殖场已达18 000多家,全年粪便总量超过19亿t,再加上集约化生产的冲洗水,实际排出的污水总量还将远远超过该数字。严重的环境问题,成为地方规模养殖业持续发展的一个重要制约因素。随着畜禽养殖业的快速发展,合理利用畜禽粪便对改善生态环境,实现资源利用具有重要意义<sup>[1-2]</sup>。畜禽粪便厌氧发酵产沼气是畜禽粪便资源化利用的重要途径之一,受到各级政府和科研机构的广泛关注。

目前,国内外学者在畜禽粪便厌氧发酵产气方面

进行了大量研究,但研究底物大多集中在牛粪、猪粪和鸡粪<sup>[3-7]</sup>,对鸭粪厌氧发酵产气特性的研究很少,而以鸭粪为原料的厌氧工程项目则未见报道。此外,大多数文献仅针对实验室条件进行了工艺研究,研究结果与工程实施结合点较少。史金才等<sup>[8]</sup>对猪粪、牛粪、鸡粪和鸭粪的厌氧发酵过程进行了对比研究,得出同等条件下4种粪便经过20 d的厌氧反应后,鸭粪的总产气量仅次于牛粪。该研究还表明鸭粪具有前期产气慢,但持续时间长的特点。李礼等<sup>[9-10]</sup>研究了碳氮比和料液浓度对鸭粪中温厌氧消化的影响,认为碳氮比为25、进料浓度为6%时产气效果最好,原料干物质产气率为0.169~0.178 m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>。

为了充分掌握鸭粪厌氧消化的特性,本文利用小型完全混合式反应器进行了鸭粪厌氧产气试验,通过建立动力学模型得到了鸭粪的最大理论产气量、最佳停留时间、进料负荷及不同工艺下的一级动力学参数,为鸭粪厌氧消化工程的设计工作提供了依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 鸭粪

鸭粪取自肉鸭养殖场,鸭粪理化特性数据见表1。

表1 鸭粪理化成分含量

Table 1 Physico-chemical properties of duck manure

固形物/%	灰分/ 干基, %	C/ 干基, %	H/ 干基, %	N/ 干基, %	S/ 干基, %	O/ 干基, %
43.12	27.96	18.73	3.02	2.00	1.05	0.37

注:元素分析的结果是以烘干粉碎后的鸭粪进行的测试。

#### 1.1.2 接种物

实验选用的接种物为厌氧颗粒污泥,外观为黑色颗粒状,表面有粘液,污泥粒径为1~3 mm。污泥取回后于塑料瓶内密封,并置于冰箱(4℃)保存。试验开始前两周,在厌氧操作台内将污泥种泥与蒸馏水等体积混合均匀后,装入发酵瓶、密封,置于35℃恒温箱驯化一周。

### 1.2 实验装置

实验装置示意图见图1。厌氧反应器为有效容积24 L的不锈钢罐体,整个发酵系统由厌氧发酵罐、水封器、湿式气体流量计及配套管路组成。采用微型螺杆泵进料,进料时沼液从出料口排出。罐体外部包覆电热丝,为罐体加热,利用温度传感器控制罐内温度在(35±0.5)℃。湿式气体流量计配置了远传信号系统,通过PLC实时记录经过流量计的气体体积,并自动累计

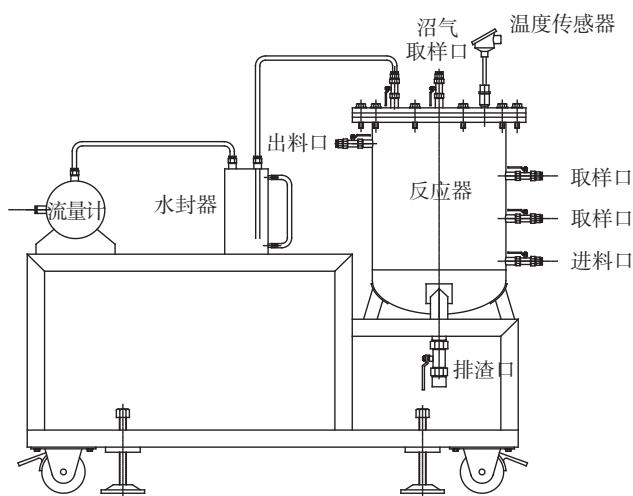


图1 实验反应器

Figure 1 Schematic diagram of the experiment reactor

总体积。产生的沼气由在线式传感器检测甲烷浓度。

### 1.3 实验方法

实验的工艺条件(表2)为:鸭粪浆液水力停留时间12.5 d、温度35℃,选择鸭粪浆液TS浓度(TS:总固体物)为可变参数,鸭粪浆液初始浓度设置5%、10%、15% 3个水平。反应器接种物为颗粒污泥,接种量为反应器容积50%。实验启动时,鸭粪浆液TS浓度为5%,反应器运行20 d左右将鸭粪浆液TS浓度升至10%,稳定运行20 d左右,再将进料鸭粪浆液TS浓度升至15%。具体操作方法为:

(1)每日进料前,先制备鸭粪料浆。将烘干、粉碎后的鸭粪与水混合调制2 L浓度为5%(稳定后提升至10%、15%)的料浆,用微型螺杆泵送入反应器。

(2)收集从溢流口流出的沼液,测试沼液固形物、挥发性脂肪酸、COD、碱度、氨氮浓度及热值。每日记录沼气产量,分析气体成分。

### 1.4 分析方法

固形物采用烘干重量法测定。灰分利用马弗炉测定,将测定固形物后的恒重样品置于马弗炉内,温度

表2 实验工艺参数

Table 2 Experiment parameters

有机负荷率*/ kg TS·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup>	日进料量/ kg·d <sup>-1</sup>	进料浓度/ TS, %	停留时间/ d
4.17	2	5	12.5
8.33	2	10	12.5
12.5	2	15	12.5

注: \* 有机负荷率=每日进料总固体物质量/(有效容积0.024 m<sup>3</sup>),  
 $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1} = 0.1 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1} \div 0.024 \text{ m}^3$ 。

550 °C, 灼烧 30 min, 得到灰分质量。

C/H/N/S/O 的测定采用德国 Elementar 元素分析仪, 测定前样品放入干燥箱于 105 °C 烘干至恒重, 粉碎后过 200 目筛待测。

pH 值、总碱度采用 ZDJ-5 型自动电位滴定仪测定, 总碱度滴定终点设定为 pH4.2; 氨氮采用海能 K9860 型全自动凯式定氮仪测试; COD 采用哈希 DRB200 自动消解仪消解, 消解液由哈希 DR1010 光度计测定。沼气中甲烷浓度由德国 Sensors 甲烷分析模块(型号 AGM1010)测定。

挥发性脂肪酸(VFA)的浓度由上海计算技术研究所 GC-2000Ⅲ气相色谱测定, 采用安捷伦 FFAP 毛细管柱( $30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$ ), 其中进样口和检测器(FID)的温度分别为 200 °C 和 220 °C, 氮气作为载气, 流速为  $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , 炉温升温程序为: 110 °C 保持 5 min, 然后开始升温, 升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 到 220 °C 后保持 2 min。需要测定的 VFAs 产物主要包括乙酸、丙酸、异丁酸、丁酸、异戊酸和戊酸。

鸭粪热值测定方法: 鸭粪置于 100 °C 烘箱内烘干 24 h, 取出后使用粉碎机粉碎, 粉碎后的鸭粪即为供试样品。

沼液热值测定方法: 每日进料后排出的沼液称重, 使用搅拌器混匀。取匀浆后的沼液 1 g, 盛放于蒸发皿内, 置于 30 °C 的水浴锅内蒸干。取蒸发皿内全部粉末, 使用氧弹仪测试热值, 即为 1 g 沼液的热值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机负荷对鸭粪厌氧消化产气特性的影响

实验总计运行约 100 d, 厌氧系统在有机负荷率  $4.17\text{ kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  条件下运行约 10 d 后, 达到了稳定运行阶段。图 2 反映了整个实验阶段的沼气产率和沼气中甲烷含量变化情况。当有机负荷率从  $4.17\text{ kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  上升至  $12.5\text{ kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  时, 单位 TS 产气率从  $0.34\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\text{ TS}$  下降至  $0.19\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\text{ TS}$ , 此时甲烷浓度未出现明显变化, 仍保持在 45%~55%。VFA 的监

测结果显示, 有机负荷率的提高造成了厌氧消化系统中有机酸( $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ )浓度的显著上升, VFA 浓度从最初的  $669.72\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  上升至  $1782.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

从容积产气率来看, 提高有机负荷率有助于提高系统的产气率。有机负荷率从  $4.17\text{ kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  上升至  $12.5\text{ kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  时, 系统的容积产甲烷率从  $1.36\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  上升到  $2.30\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (表 3)。

如图 3 所示, 当有机负荷率为  $4.17\text{ kg VS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  时, 反应器内 TS 浓度从 5% 降低至 2.36%, TS 去除率达到 52.80%。当有机负荷率增加至  $8.33\text{ kg VS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$  时, TS 去除率分别下降至 47.28%、33.35%。从微生物学原理分析, TS 去除率的降低主要是由于有机负荷率的上升导致了 F/M 比值的上升, 造成底物相对过剩, 在大多数情况下这一现象的表观体现为沼液 TS 浓度的上升。

### 2.2 有机负荷率对发酵液 VFA、总碱度及 $\text{NH}_4^-\text{N}$ 浓度的影响

VFA 与总碱度(ALK)的结果显示(表 4), 进料 TS 浓度上升未造成厌氧消化系统运行失调, VFA 与总碱度的比值(TVFA/ALK)保持在 0.29~0.31, 系统酸化

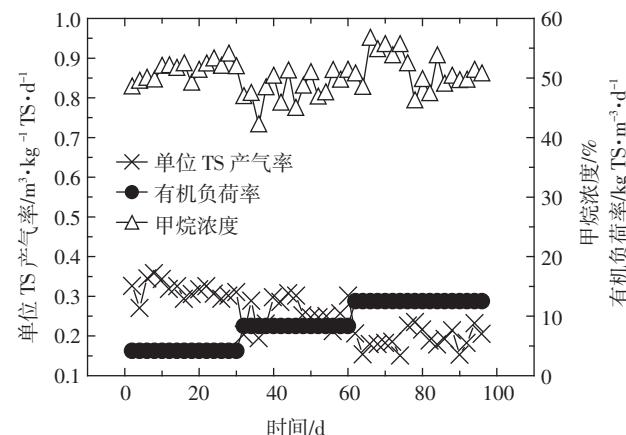


图 2 单位 TS 产气率、有机负荷率和甲烷浓度变化情况

Figure 2 Profiles of biogas production rate, OLR and methane volume percentage

表 3 不同工艺参数下产气率的变化

Table 3 Biogas production at different operation parameters

进料负荷率/ $\text{kg TS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	给料负荷/ $\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	停留时间/d	进料料浆 TS 浓度/%	单位 TS 产气率/ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}\text{ TS}$	容积产气率/ $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$	氨氮浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
4.17	100	12.5	5	$0.34\pm 0.02$	$1.36\pm 0.07$	$434.64\pm 78.29$
8.33	200	12.5	10	$0.26\pm 0.04$	$2.07\pm 0.30$	$621.36\pm 33.54$
12.5	300	12.5	15	$0.19\pm 0.03$	$2.30\pm 0.31$	$807.70\pm 61.04$

注:“产气率”是指沼气产气率。

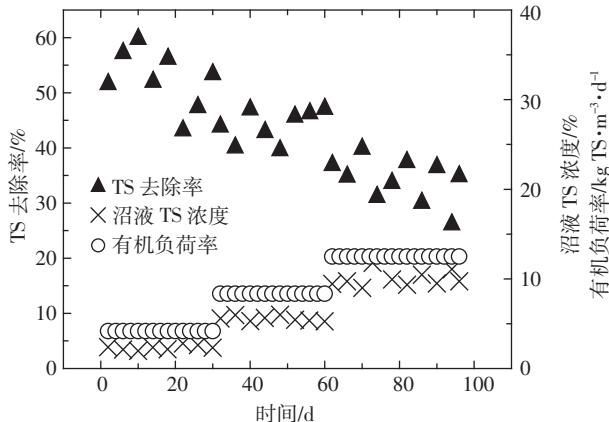


图3 有机负荷率、沼液TS浓度及去除率变化情况

Figure 3 Profiles of OLR, TS concentration and TS removal rate

的风险很低。本研究认为,当TVFA/ALK比值低于0.3时,可认为厌氧消化系统处于稳定运行阶段且无酸化危险,而当该比值超过0.3时,厌氧消化系统有酸化趋势,需要采取措施防止酸化过程的加剧。

实验发现,有机负荷率的提高造成VFA浓度的上升。如图4所示,有机负荷率为 $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,VFA总浓度为 $669 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,VFA种类为乙酸、丙酸、异丁酸、异戊酸。当有机负荷率上升至 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,VFA总浓度为 $1782 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,VFA种类中增加了正丁酸、正戊酸。

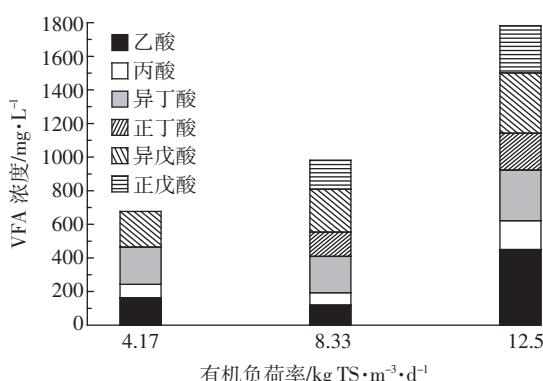


图4 厌氧消化过程中VFA浓度的变化

Figure 4 VFA in the effluent of methane fermentation reactor

有机负荷率的提高除了造成VFA浓度的上升,还使总碱度出现明显的增加。当有机负荷率从 $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 上升到 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,总碱度从最初的 $2406.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $5631.93 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。某些文献表明,当总碱度值超过 $3500\sim4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时需要采取措施降低碱度值。本研究认为,孤立分析碱度而忽略挥发性脂肪酸的浓度,无法准确评定厌氧消化系统酸化风险,以及判定厌氧消化系统是否处于稳定运行阶段,应综合二者或者以二者比值进行分析。

有机负荷率从 $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 提高到 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 后,沼液中 $\text{NH}_4^-\text{N}$ 浓度从 $434.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升至 $807.70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (图5)。不难看出,整个实验阶段有机负荷率提高了两倍,但氨氮浓度仅提高了1倍,氨氮浓度的增速滞后于有机负荷率的增加。氨氮来源于有机物的水解,这从另一方面说明有机负荷率的上升导致系统水解效率的降低,由此分析认为,这也是导致单位质量产气率下降的主要原因。

### 2.3 能量平衡分析

当有机负荷率为 $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ,测定了进料鸭粪(干基)、排出的沼渣(沼液沼渣混合物烘干后取样的)的热值。通过对每日沼气成分的分析及沼渣热值的测定,厌氧消化系统的能量平衡在图6中有清晰的表述。

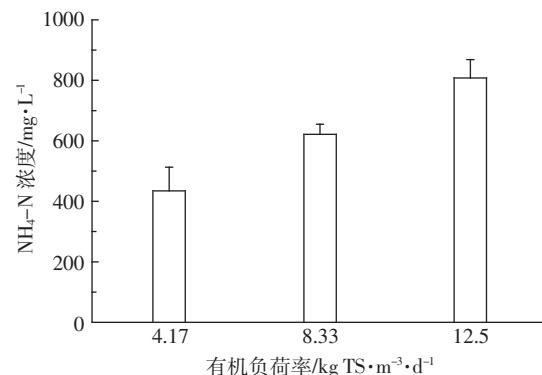


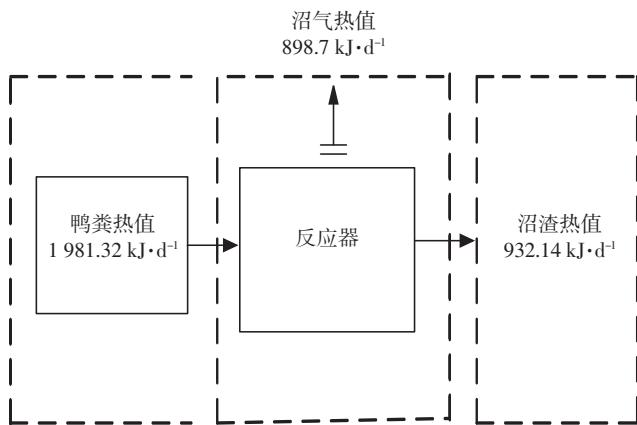
图5 不同有机负荷率下发酵液中氨氮浓度

Figure 5  $\text{NH}_4^-\text{N}$  concentration at different OLR

表4 VFA浓度及碱度变化情况

Table 4 Variation of VFA concentration and total alkalinity

有机负荷率/ $\text{kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$	VFA组成及其浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$								
	乙酸	丙酸	异丁酸	正丁酸	异戊酸	正戊酸	总挥发酸	总碱度	TVFA/ALK
4.17	$162.39 \pm 12.69$	$80.12 \pm 10.04$	$222.23 \pm 3.81$	N/A	$211.64 \pm 22.01$	N/A	$669.72 \pm 118.64$	$2406.13 \pm 319.46$	0.31
8.33	$118.89 \pm 51.65$	$74.60 \pm 9.78$	$216.15 \pm 2.31$	$144.51 \pm 13.61$	$255.04 \pm 3.79$	$172.03 \pm 6.28$	$981.22 \pm 87.43$	$3542.38 \pm 393.96$	0.32
12.5	$450.07 \pm 8.70$	$171.38 \pm 85.08$	$301.55 \pm 44.48$	$218.98 \pm 20.41$	$358.77 \pm 72.75$	$281.45 \pm 84.86$	$1782.2 \pm 316.29$	$5631.93 \pm 381.94$	0.30

图6 有机负荷率为 $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 的能量平衡分析Figure 6 Analysis of energy balance at OLR of  $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 

通过测试进入厌氧系统的原料热值、离开厌氧系统残渣的热值。本系统在有机负荷率为 $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时,进入厌氧系统的鸭粪原料热值有45.36%转变为甲烷,47.05%转变为残余物,7.6%转变为热量散失(或被微生物自身利用)。

#### 2.4 沼液最大产气率和一级动力学参数的确定

本研究建立了质量平衡模型对厌氧消化过程的底物降解过程进行了数学模拟,厌氧消化过程的质量平衡模型推断过程如下:

$$V \frac{dc}{dt} = m_0 \cdot c_0 - m_0 \cdot c + V \cdot r(c) \quad (1)$$

在模型的建立过程中假设底物的降解符合一级动力学模型,在半连续运行模式下沼气的产生和底物的降解过程可用如下数学公式描述:

$$-\frac{dc}{dt} = r(c)k \cdot c \quad (2-1)$$

$$y = u \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (3)$$

对公式(2-1)进行积分,可得到:

$$c(t) = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (2-2)$$

通过对上述公式联立推导,可得到以下公式:(4)~(8),推导过程如下:

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= 0 \text{ (steady state)} \\ V \frac{dc}{dt} &= m_0 \cdot c_0 - m_0 \cdot c + V_m \cdot r(c) \quad (1) \\ -\frac{dc}{dt} &= r(c) = k \cdot c \quad (2-1) \\ V_m &= m_0 \cdot \frac{c_0}{\theta} \\ c(t) &= c_0 \cdot e^{-kt} \quad (2-2) \\ y &= u \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (3) \end{aligned} \quad \left| \begin{array}{l} \frac{c_0}{(t)} = \frac{u}{u-y} \quad (4) \\ \theta = \frac{1}{k} \cdot \left( \frac{c_0}{c_t} - 1 \right) \quad (5) \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{c_0}{(t)} = \frac{u}{u-y} \quad (4) \\ \theta = \frac{1}{k} \cdot \left( \frac{c_0}{c_t} - 1 \right) \quad (5) \end{array} \right| \quad k = \frac{1}{\theta} \cdot \left( \frac{y}{u-y} \right) \quad (6)$$

$$k = \frac{1}{\theta} \cdot \left( \frac{y}{u-y} \right) \quad (6)$$

$$\Rightarrow \frac{y}{u} = \frac{\theta \cdot k}{\theta \cdot k + 1} \quad (7)$$

$$\Rightarrow P = \frac{y}{u} \cdot \frac{\theta \cdot k}{\theta \cdot k + 1} \quad (8)$$

上述方程中: $c_0$ 表示TS浓度, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; $c_t$ 表示当反应进行到时间 $t$ 时反应器内底物的TS浓度, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; $r(c)$ 表示底物TS去除率, $\text{kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ; $V_m$ 表示反应器有效容积, $\text{m}^3$ ; $\theta$ 表示有机负荷率, $\text{kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ ; $k$ 表示一级反应常数, $\text{d}^{-1}$ ; $m_0$ 表示给料负荷; $u$ 表示理论最大产气率, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ ; $y$ 表示实际单位质量产气率, $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ ; $t$ 表示时间, $\text{d}$ 。

以有机负荷率为 $X$ 轴,单位质量产气率为 $Y$ 轴作图,利用线性回归拟合可计算出理论最大沼气产率,即 $u$ 值。将 $u$ 值代入方程(6)即可计算出在不同有机负荷率阶段(或不同TS浓度阶段)的一级反应常数 $k$ 值。

以单位质量产气率和有机负荷率作图,得到如图7所示的拟合曲线。根据质量平衡模型的计算,本实验中有机负荷率在 $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=5%)、 $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=10%)、 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=15%)时的一级反应动力学常数 $k$ 值分别为 $0.2894$ 、 $0.1653$ 、 $0.060 \text{ d}^{-1}$ 。 $k$ 值可以反应厌氧消化过程的水解速率,由于水解过程往往被认为是厌氧消化过程的限速阶段,容易水解酸化的底物或者底物浓度较低时在厌氧消化过程中可以获得较快的反应速率,反映在 $k$ 值上即 $k$ 值越高,速率越快。 $R^2$ 为 $0.8873$ ,表明推导的一级

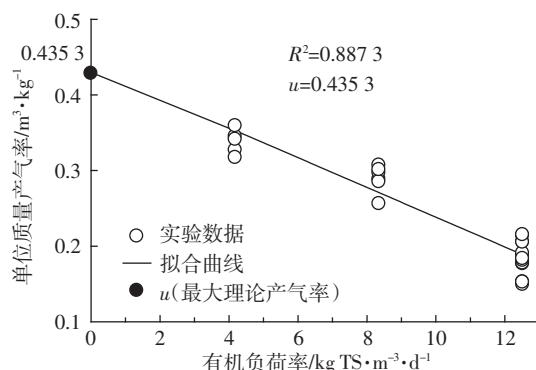


图7 厌氧消化过程的有机负荷率与生物气产量

Figure 7 Linear correlation between OLR and biogas yield

动力学模型可以较好地表示甲烷发酵过程中底物的降解过程。

在推导的公式(8)中令  $P=y/u$ , 则  $P$  可定义为实际产气率达到理论最大产气率的百分数。以  $P$  为  $Y$  轴、停留时间为  $X$  轴作图, 则可直观地描述停留时间的变化对实际产气的影响(图 8)。根据方程(8)进行非线性回归得到的沼气最大产量  $u$  为  $0.44 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 。

图 8 反映了实际 TS 产气率与理论 TS 产气率、停留时间的关系。在本实验中当 OLR 为  $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=5%)时, 实际 TS 产气率可达到理论 TS 产气率的 78.34%, 此时容积产气率为  $1.36 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。当 OLR 为  $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=10%)时, 停留时间为 12.5 d, 此时实际 TS 产气率达到理论 TS 产气率的 67.39%, 容积产气率为  $2.07 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。根据图 8 计算, 当 OLR 为  $4.17 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (TS=5%), 停留时间为 7.14 d 时, TS 产气率为  $0.29 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ , 同样可达到理论 TS 产气率的 67.39%, 此时每日应该进料 3.36 L(TS=168 g), 每日产气率可达到 49.3 L, 每日的容积产气率也可达到  $2.05 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

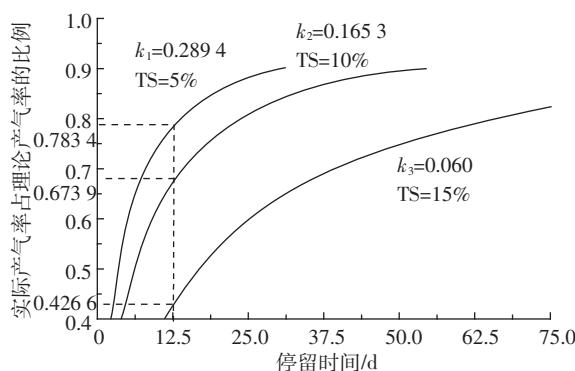


图 8 实际 TS 产气率与理论产气率、停留时间的关系

Figure 8 Absolute proportion  $P$  of  $y_m$  for different values of HRT and  $k$

根据图 8 分析, 在已知反应速率常数的条件下, 停留时间越长, 实际单位产气率越接近于理论产气率。在已知停留时间的条件下, 降低进料浓度则会加快反应速率, 从而提高单位质量产气率, 缩短与理论产气率之间的差距。本文认为, 当实际产气率达到理论产气率的 60%~70% 时, 容积产气率比较理想, 适合普通厌氧消化工程的设计及运行。

在进料 TS 浓度不变的情况下, 提升进料量或者直接提升进料 TS 浓度均可提升容积产气率。容积产气率越高, 每日产生的沼气量也越多, 然而高容积产

气率容易造成有机物的降解不充分, 造成原料浪费, 降低综合经济效益。

从工程的角度来看, 停留时间越长, 废弃物消化的越彻底(即单位质量产气率越高), 而这要求建设体积更为庞大的反应器, 以满足较长的停留时间, 这必将提高工程建设成本。相反, 合适的停留时间、合适的进料 TS 浓度不仅可以达到相对较高的单位质量产气率, 而且可以获得较高的容积产气率, 降低工程建设成本。而这需要在工程建设前进行充分、细致的前期试验研究, 为工程设计、实施提供技术支持。

### 3 结论

(1) OLR 在  $4.17$ 、 $8.33$ 、 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  时, 鸭粪的 TS 产气率相应为  $0.34$ 、 $0.26$ 、 $0.19 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 。此时反应器的容积产气率分别为  $1.34$ 、 $2.07$ 、 $2.30 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 。进料负荷率的提高造成了鸭粪 TS 产气率的下降, 但容积产气率明显上升。

(2) 停留时间不变时, 提高有机负荷率会造成总 VFA 浓度的上升。本研究认为, 当 TVFA/ALK 比值低于 0.30 时, 可认为厌氧消化系统处于稳定运行阶段且无酸化危险; 当 TVFA/ALK 比值超过 0.30 时, 系统有酸化倾向, 需要采取措施防止酸化过程的加剧。

(3) 根据质量平衡模型的计算, 本实验中有机负荷率在  $4.17$ 、 $8.33$ 、 $12.5 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  时的一级反应动力学常数  $k$  值分别为  $0.29$ 、 $0.17$ 、 $0.06 \text{ d}^{-1}$ 。经过非线性回归计算, 鸭粪的理论 TS 产气量为  $0.44 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TS}$ 。

(4) 有机负荷率为  $8.33 \text{ kg TS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$  时, 进入厌氧系统的鸭粪原料中有 45.46% 的热量转变为甲烷, 47.05% 转变为残余物, 7.6% 作为热量散失。

(5) 本研究认为当 TS 产气率达到理论产气率的 60%~70% 时, 此时的停留时间、进料负荷是最为经济的, 这一原则适合普通厌氧消化工程的设计及运行。

### 参考文献:

- [1] Maraseni T N, Maroulis J. Piggery: From environmental pollution to a climate change solution[J]. *Journal of Environmental Science & Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants & Agricultural Wastes*, 2008, 43(4): 358~363.
- [2] 朱凤连, 马友华, 周静, 等. 我国畜禽粪便污染和利用现状分析[J]. 安徽农学通报, 2008, 14(13): 48~50.
- [3] ZHU Feng-lian, MA You-hua, ZHOU Jing, et al. Analysis on present situation of pollution and utilization of animal excrement in China[J]. *Anhui Agri Sci Bull*, 2008, 14(13): 48~50.
- [4] 陈广银, 郑正, 邹星星, 等. 稻草与猪粪混合厌氧消化特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(1): 179~184.

- CHEN Guang-yin, ZHENG Zheng, ZOU Xing-xing, et al. Anaerobic Co-digestion of rice straw and swine feces[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(1): 179-184.
- [4] 李文哲, 王忠江, 王丽丽, 等. 影响牛粪高浓度水解酸化过程中乙酸含量的因素研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 204-208.
- LI Wen-zhe, WANG Zhong-jiang, WANG Li-li, et al. Factors affecting acetic acid content in the process of high-concentration hydrolysis and acidogenesis of cow manure[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(4): 204-208.
- [5] Naomichi Nishio, Yutaka Nakashimada. Recent development of anaerobic digestion processes for energy recovery from wastes[J]. *Bioscience and Bioengineering*, 2007, 103(2): 105-112.
- [6] Rene Alvarez, Saul Vilcea, Gunnar Liden. Biogas production from llama and cow manure at high altitude[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2006, 30(1): 66-75.
- [7] Uludag-Demirer S, Demirer G N, Frear C. Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal[J]. *Journal of Environment Management*, 2008, 86(1): 193-200.
- [8] 史金才, 廖新悌, 吴银宝. 4种畜禽粪便厌氧发酵产甲烷特性研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(3): 632-636.
- SHI Jin-cai, LIAO Xin-di, WU Yin-bao. Methane generation during anaerobic fermentation of four livestock slurries[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2010, 18(3): 632-636
- [9] 李礼, 徐龙君. 碳氮比对鸭粪中温厌氧消化的影响[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1903-1906.
- LI Li, XU Long-jun. Effects of C/N on anaerobic digestion process of duck feces at moderate temperature[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2010, 4(8): 1903-1906.
- [10] 李礼, 徐龙君, 陈魏. 料液浓度对鸭粪中温厌氧消化的影响[J]. 环境工程学报, 2011, 5(3): 667-670.
- LI Li, XU Long-jun, CHEN Wei. Effects of substrate concentration on anaerobic digestion process of duck feces at moderate temperature[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2011, 5(3): 667-670.

## 欢迎订阅 2014 年《生态与农村环境学报》

《生态与农村环境学报》系环境保护部主管、环境保护部南京环境科学研究所主办的学术期刊,是中文核心期刊(GCJC)、中国科学引文数据库(CSCD)核心期刊、中国学术期刊评价研究报告(RCCSE)中国权威学术期刊、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊),被中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)、中文社会科学引文索引(CSSCI)、中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)、中国期刊全文数据库(CJFD)、中国核心期刊(遴选)数据库、CA、CABI、BA、BP、BD、UPD、GeoBase、ZR、EM、Scopus、AGRIS、中国农业文摘、中国生物学文摘等国内外重要刊库收录。系全国优秀环境科技期刊,江苏省优秀期刊,中国期刊协会赠建全国百家期刊阅览室指定赠送期刊。

**本刊宗旨:**及时报道生态与农村环境保护领域研究的动态、理论、方法与成果等。

**主要栏目:**研究报告、研究简报、研究方法、专论与综述、学术讨论与建议等。

**主要内容:**(1)区域环境与发展,包括生态环境变化与全球环境影响、区域生态环境风险评价、环境规划与管理、区域生态经济与生态安全等;(2)自然保护与生态,包括自然资源保护与利用、生物多样性与外来物种入侵、转基因生物环境安全与监控、生态保护、生态工程与生态修复、有机农业与农业生态等;(3)污染控制与修复,包括污染控制原理与技术、土壤污染与修复、水环境污染与修复、农业废物综合利用与资源化、农用化学品(包括化学品)风险评价与监控等。

**主要读者对象:**从事生态学、环境科学、农学、林学、地学、资源科学等研究、教学、生产的科技人员,相关专业的高等院校师生以及各级决策与管理人员。

本刊为双月刊,逢单月 25 日出版,A4 开本,每期 136 页,每期定价 20.00 元,全年定价 120.00 元,公开发行,国内邮发代号 28-114,国内各地邮局均可订阅;国外由中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱)负责发行,国外发行代号 Q5688。如漏订,可向本刊编辑部补订。

**编辑部地址:**江苏省南京市蒋王庙街 8 号

**邮政编码:**210042

**电话:**(025)85287036,85287052,85287053

**网址:**<http://www.ere.ac.cn>

**邮箱:**ere@vip.163.com, bjb@nies.org