

应用新型 CSTR 厌氧消化处理奶牛粪的对比试验研究*

郭成¹, 尹芳¹, 钟顺和², 李倩³, 蔡昌达³,
王昌梅¹, 赵兴玲¹, 吴凯¹, 刘健峰¹, 张无敌¹

(1.云南师范大学,云南昆明650500;2.云南顺丰洱海环保科技股份有限公司,云南大理671005;
3.杭州能源环境工程有限公司,浙江杭州310020)

摘要: 采用一种气液联合搅拌的新型 CSTR 处理新鲜奶牛粪,对比了 30℃、35℃ 条件下不同 HRT(24、20、16 d)对奶牛粪厌氧消化的影响.结果表明,在 35℃ 条件下产沼气效果较好,3 个 HRT 的原料产气率分别为 298、278、248 L/kg TS,比 30℃ 条件下分别提高了 19.20%、16.81%、10.71%;容积产气率分别为 0.744、0.756、0.706 m³/(m³·d),比 30℃ 条件下分别提高了 16.07%、17.03%、14.98%.然而,在甲烷含量和 COD 去除方面,35℃ 较 30℃ 条件下没有明显提升.HRT=24 d 时,在 30℃ 和 35℃ 条件下获得最大甲烷含量,分别为 57.7%、58.1%;同时获得最大 COD 去除率,分别为 65.56%、69.94%.运用因子序列生成法得到新型 CSTR 处理奶牛粪的较佳工艺参数组合是 T=35℃、HRT=24 d、TS=6.16%.

关键词: 新型 CSTR;牛粪;产沼气率;COD 去除率

中图分类号: S216.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9793(2018)03-0014-06

厌氧消化器的类型众多,其中被用来处理畜禽粪便的厌氧消化器主要有全混合式厌氧消化器(CSTR)、升流式厌氧固体反应器(USR)、塞流式厌氧消化器(PFR)、厌氧接触消化器(ACD).李荣平等^[1]将 PFR 和 CSTR 用于奶牛粪的厌氧发酵,结果表明 CSTR 有利于微生物和底物之间物质的传递;在 VS 去除率和产沼气量方面,优于 PFR、RICO 等^[2]应用 CSTR 对筛过的牛粪在中温下进行中试厌氧消化产沼气的效果实验,来探究不同的物料循环混合方式所产生的影响.有学者将碳纤维载体固定到 CSTR 中构建了一种新

式搅拌式床反应器,研究了温度、料液浓度及 HRT 等因素对牛粪沼气发酵的影响^[3].牛粪中温厌氧消化采用射流式搅拌获得了最高的原料产气量及 COD 去除率也有报道^[4].有学者研究了牛粪中温厌氧发酵过程中各层料液基础物性的变化情况以期厌氧反应器的搅拌装置设计提供参考^[5].基于前人应用 CSTR 对牛粪料液循环混合的方式等相关研究情况,本文通过自主设计一种同时利用气体和液体进行搅拌的 CSTR 来探究不同温度(T)和不同的水力滞留时间(HRT)对牛粪厌氧消化处理的效果.

* 收稿日期:2018-04-10

基金项目:云南省新能源重大专项(2015ZB001、2015ZB005)、云南省国际科技特派员(2015IA022)、云南省农村能源工程重点实验室基金(2017KF03)、西南地区可再生能源研究与开发协同创新中心项目(05300205020516009)和农业部洱河流域特大型生物天然气工程试点项目(2015)联合资助.

作者简介:郭成(1993-),男,湖南衡阳人,硕士研究生,主要从事生物质能与环境工程方面研究.

通信作者:张无敌.E-mail:wootichang@163.com.

1 材料与amp;方法

1.1 试验装置

试验所采用的 CSTR 装置见图 1,反应器罐体高为 34 cm,直径为 30 cm,有效容积为 24 L.采用文丘里管连接循环管路,当发酵料液流经文丘里管时,由于产生负压,发酵物料将储气罐中的沼

气带入 CSTR 罐内,形成气体和液体对发酵罐内液体的联合搅拌;同时,从 I1 通过的料液对牛粪顶部区域还起着预防结壳的作用.其中,动力由循环泵提供.通过夹层热水浴罐体的方式为反应器保温,热源由水浴锅提供,并与其形成 24 h 热水循环.反应器中所产气体通过出气口经湿式气体流量计、气水分离器、脱硫器进入湿式储气罐中存放.反应器底部设有排泥口.

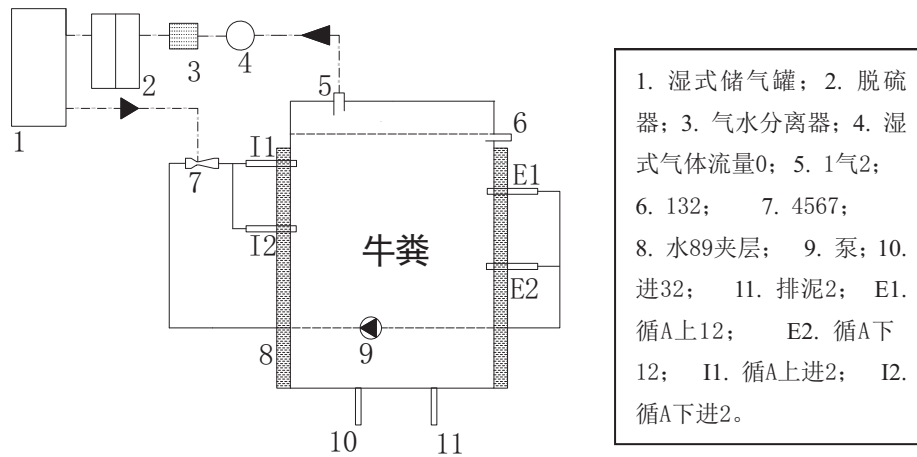


图 1 新型 CSTR 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the new-type CSTR

1.2 试验原料

奶牛粪来自云南省大理州洱海流域养殖户奶牛粪便.由于反应器管道大小的限制,试验先将新鲜牛粪通过孔隙直径为 5 mm 的筛子,然后加入沼液一起作为牛粪发酵料液进入厌氧消化器.其

中接种物来自当地某一运行正常的常温牛粪沼气工程的底泥,未进行任何驯化.沼液来自前一阶段牛粪预实验和后阶段的正式试验,用于稀释过筛牛粪.接种物、牛粪及沼液的特性见表 1.

表 1 接种物、牛粪、过筛牛粪及沼液的 TS 和 VS

Table 1 TS and VS of inoculum, dairy manure, screened dairy manure and digested slurry

项目	接种物	新鲜牛粪	过筛牛粪	沼液
TS/%	9.69	16.18~16.62	12.12~12.83	0.9~1.5
VS/%	65.37	81.44~85.02	74.99~82.83	—

1.3 试验设计

试验分两批开展,第一批试验的温度为 T=30 ℃,第二批试验的温度为 T=35 ℃,每一批次都运行两个周期.在 CSTR 的启动阶段,加入接种物的量为反应器容积的 30%,同时加入过筛牛粪

(TS 为 4.5%)至出料口有发酵液流出为止.当反应器产气达到稳定,气体在点火后能够连续燃烧,即开始进行所设计的试验方案(表 2),其中 TS 为根据进料中过筛牛粪与沼液混合后所得.

表 2 发酵料液配比试验方案

Table 2 Experiment scheme of proportion for fermentation liquid

组别	发酵温度/℃	HRT/d	TS/%	过筛牛粪量/L	进料中的沼液量/L
R1	30	24	6.16	0.45	0.55
R2		20	5.47		0.75
R3		16	4.40		1.05
R4	35	24	6.00		0.55
R5		20	5.48		0.75
R6		16	4.56		1.05

1.4 分析方法

厌氧消化所产生的沼气体积通过湿式气体流量计计量;物料总固体含量(TS)和挥发性固体含量(VS)分别通过干燥法和灼烧法测定;料液的化学需氧量(COD)的测定参照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914-89),对其液离心 10 min(转速:3 500 r/min),取上层清液;甲烷含量通过奥氏气体分析仪进行测定;pH 值的测定通过精密 pH 值试纸(5.5~9.0 或 6.7~8.0)

比色.

2 结果与讨论

2.1 沼气产量及甲烷含量

发酵温度为 30 ℃和 35 ℃时不同 HRT 的原料产气率、池容产气率及平均甲烷含量结果见表 3.

表 3 不同反应条件下的产气率及甲烷含量

Table 3 Biogas production rate and methane content under different reaction condition

组别	原料 TS 产气率/(L/g)	原料 VS 产气率/(L/g)	容积产气率/(L/(L·d))	平均甲烷含量/%
R1	0.250	0.322	0.641	57.7
R2	0.238	0.310	0.646	56.0
R3	0.224	0.306	0.616	55.1
R4	0.298	0.389	0.744	58.1
R5	0.278	0.356	0.756	56.4
R6	0.248	0.332	0.706	55.3

从表 3 可知,当温度为 30 ℃时,随着 HRT 的递减,原料 TS、VS 产气率呈下降的趋势;各组的容积产气率相差不大,最高为 0.646 L/(L·d);R1、R2、R3 的甲烷含量呈下降的趋势,但差距不大.当温度为 35 ℃时,随着 HRT 的递减,原料 TS、VS 产气率也呈下降的趋势;各组的容积产气率相差不大,最高为 0.756 L/(L·d);R4、R5、R6 的甲烷含量也呈下降的趋势,同样差距不大.当发酵温度升高 5 ℃,R4、R5、R6 的原料 TS 产气率分别比 R1、R2、R3 高出 0.048、0.040、0.024

L/g,其原料 VS 产气率分别比 R1、R2、R3 高出 0.077、0.046、0.026 L/g,其容积产气率分别比 R1、R2、R3 多 0.103、0.110、0.092 L/(L·d),提高 5 ℃可以将容积产气率增加 0.1 L/(L·d).35 ℃发酵各 HRT 条件下的甲烷含量只比 30 ℃高出 0.3%左右.

试验条件下的原料产气率均符合厌氧消化中产气率规律,即等量的干物质原料在相同发酵温度下能够产出的气体总量是相等的,若发酵时间缩短,即 HRT 变短,则原料在有限的时间内不能

被利用得更完全;而发酵时间越长,原料被利用得更完全,可以产生更多的沼气.李荣平等^[1]利用CSTR在35℃条件下将进料浓度40 g TS/L的牛粪发酵10 d,得到产气率0.220 L/g VS,低于R6,显然HRT较短是导致产气率较低的一个重要原因.乔小珊^[6]设定温度为30℃、C/N=25、TS=6.0%的条件,得到牛粪在CSTR中发酵20 d后的产气率为0.546 L/g VS,该结果高出R2 0.236 L/g VS,可能的原因是本试验的碳氮比不是最合适的比例或者进料浓度较低,所以用于沼气发酵的有效成分自然较少.RICO等^[7]在HRT=20 d的条件下,对牛粪进行37℃厌氧消化,相同的负荷下得到产气率为0.327 L/g VS,比R5稍低.虽然发酵温度升高了2℃,但是产气率并未得到提高,可能本试验中的气液联合搅拌方式有利于发酵料液的传质传热,促进了牛粪沼气发酵^[8].在其他发酵条件相同的情况下,当HRT为16.7 d时,得到产气率为0.336 L/g VS,仅高出相同负荷下的R6 1.20%.这说明新型CSTR的处理效率较高,或35℃为负荷率2.1 kg/(m³·d)且HRT为16 d时的较佳温度.VAROL等^[9]在温度为37℃和HRT=30 d的发酵条件下,进料TS浓度60、40 g/L下的沼气产率分别为0.380、0.360 L/g VS,R4的结果与0.380 L/g VS几乎一致,但R6结果低于0.360 L/g VS.由此可知,较长的HRT对低浓度厌氧消化更有优势.

容积产气率的结果说明相同温度条件下,将20 d的HRT延长或缩短发酵时间对容积产气率的影响不大.有文献报道,进料TS为4%的牛粪在35℃下发酵10 d能够得到0.900 L/(L·d)的容积产气率^[1],该结果高于R3,说明发酵浓度相等的原料在较短的HRT下,每日产气量相对较高,得到了更高的池容产气率.在进料负荷为2.0 kg/(m³·d)和HRT=20 d的条件下,37℃下的容积产气率为0.660 L/(L·d)^[7],比35℃(R5)还低,进一步说明了新型CSTR的物料搅拌方式对

牛粪处理的优势.35℃为该进料负荷和HRT下的较佳温度条件也有可能是导致此结果的另一原因.

温度(30℃和35℃)和HRT(24、20、16 d)对甲烷含量的影响均可以忽略不计.温度对厌氧消化中沼气成分的影响与李金平等^[10]的研究相符.由前文可知,R4试验组获得了最高的原料VS产沼气率,为389 L/kg,换算为产甲烷率为226 L/kg,该值在奶牛粪便的理论产甲烷率469 L/kg VS^[11]范围之内.

LO等^[12]指出相比未筛过的牛粪,当HRT=16 d时,筛过的牛粪对产气率影响很低;而当HRT为12、10、8、6 d时,筛过的牛粪对产气率才会有较大提高.由此,可判断筛过的牛粪只对短的HRT起作用(可能在12 d以下),而对长的HRT无影响(至少在16 d以上).虽然本试验的牛粪也是经筛过的,但是试验的HRT在16 d以上.因此,可初步判断用筛过的牛粪代替原始牛粪作为CSTR的进料不会对试验结果产生较大影响.

2.2 化学需氧量(COD)变化情况

发酵温度为30℃和35℃时,不同HRT条件下COD变化及其去除率结果见图2.

从图2可以看出,R1的进料COD浓度波动较大,致其出料COD也出现了小幅波动;而在R2情况下,仅出现一个进料的跳跃点,出料COD维持在3 000~5 000 mg/L范围;而在R3情况下,进出料COD浓度基本平稳.R1、R2、R3条件下的平均COD去除率分别为65.56%、63.90%、58.86%,不同HRT条件下的COD去除率差别较小.相比之下,发酵温度为35℃下的进出料COD波动较小,R4、R4、R5条件下的平均COD去除率分别为69.94%、57.49%、46.14%,不同HRT条件下的COD去除率差别较温度为30℃时大.只有当滞留期为16 d时,两种温度下的COD去除率才有明显的不同,30℃下的COD去除率要高过35℃时12%.

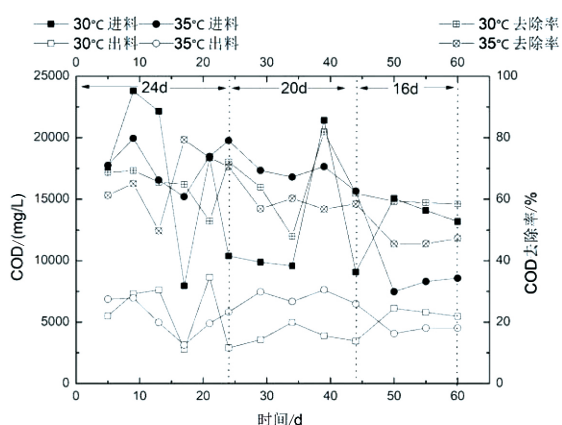


图 2 不同反应条件下 COD 变化及其去除率

Fig.2 COD change and its removal rate under different reaction condition

在全混合式搅拌反应器中,发酵系统中的新旧原料处于完全混合的状态,进出料的 TS 和 VS 浓度变化均不能反映有机物被利用的程度,但 COD 浓度变化可以在一定程度上反映了厌氧消化过程中有机物的消耗情况.如上述试验结果所呈现的,各条件下的进出料 COD 浓度都有明显的降低,出料 COD 浓度大部分稳定在一定的范围之内,这说明新型 CSTR 反应器已经处于厌氧消化的稳定状态.LO 等^[12]对进料 TS 浓度 4.4%

的过筛(孔径 2 mm 和 2.4 mm)牛粪在 30 ℃、HRT=8-10 d 的条件下进行全混合式厌氧消化试验,其 COD 去除率仅为 22% - 24%,远低于 R3 的结果,很明显的原因是该厌氧反应的 HRT 很短.乔小珊等^[6]对 TS 为 6% 的奶牛粪在 30 ℃ 进行半连续发酵试验,得到 HRT = 20 d 时的 COD 去除率为 59% 以上,仅比 R2 低 4% 左右,或许是乔等的试验中发酵料液较浓的缘故,料液浓度较大反而不利于 COD 的去除^[8].

2.3 奶牛粪厌氧消化参数的确定

由于较佳的原料产气率、容积产气率及有机物去除率所对应的工艺参数均发生在不同的试验组别,故运用因子序列生成法确定奶牛粪厌氧消化效果的最佳工艺参数组合,将不同组别的产沼气效果及有机物去除效果的数值从大到小依次进行排序,最后将得分由大到小排序,得分越小排序越靠前^[9].所得排序结果见表 4,得分最小者是 R4,依次是 R5、R6、R1、R2、R3.因此,新型 CSTR 处理奶牛粪的较佳参数组合是 T=35 ℃、HRT=24 d、TS=6.16%.

表 4 不同试验组的产沼气效果和 COD 去除效果排序

Table 4 The order of biogas production effect and removal efficiency of organic matter on different experiment groups

组别	产沼气效果			COD 去除率	得分	排序
	原料 VS 产气率	容积产气率	平均甲烷含量			
R1	4	5	4	2	15	并列 3
R2	5	4	5	3	17	4
R3	6	6	6	4	22	5
R4	1	2	1	1	5	1
R5	2	1	2	5	10	2
R6	3	3	3	6	15	3

3 结 论

本试验将气液联合搅拌式的新型 CSTR 反应器成功运用在奶牛粪的厌氧消化上;与传统 CSTR 反应器相比,在沼气产生量方面具有一定

的优势;在 COD 去除效果方面与传统 CSTR 反应器相当.经沼液稀释后的奶牛粪作为发酵原料能够正常进行厌氧消化至少 4 个月.发酵温度为 35 ℃ 条件下各组牛粪厌氧消化产气效果都要优于 30 ℃.不管发酵温度为 30 ℃ 或 35 ℃,较长的 HRT(24 d)更有利于奶牛粪的厌氧消化.

参 考 文 献:

- [1] 李荣平,李秀金,CHEN SHULIN.用于牛粪液厌氧消化的推流式和完全混合式反应器性能研究[J].农业工程学报,2007,23(9):186-190.
- [2] RICO C,RICO J L,MUNOZ N,et al.Effect of mixing on biogas production during mesophilic anaerobic digestion of screened dairy manure in a pilot plant[J].Engineering in Life Sciences,2011,11(5):476-481.
- [3] 马茹霞,洪艳华,艾士奇,等.牛粪搅拌式固定床沼气发酵条件的优化[J].黑龙江八一农垦大学学报,2016,(3):105-112.
- [4] 熊向峰,贾丽娟,宁平,等.射流搅拌提高牛粪中温厌氧发酵产沼气性能[J].农业工程学报,2015,31(19):222-227.
- [5] 李刚,郝炯驹,贺超,等.牛粪厌氧发酵过程中的分层流变特性[J].农业工程学报,2015,31(19):228-233.
- [6] 乔小珊.总固体浓度、碳氮比和水力停留时间对奶牛粪便厌氧发酵产气及其沼液性质的影响[D].重庆:西南大学,2014.
- [7] RICO C,RICO J L,TEJERO I,et al.Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: residual methane yield of digestate[J].Waste Management,2011,31(9-10):2167-2173.
- [8] 李礼,徐龙君.含固率对牛粪常温厌氧消化的影响[J].环境工程学报,2010(6):1413-1416.
- [9] VAROL A,UGURLU A.Comparative evaluation of biogas production from dairy manure and co-digestion with maize silage by CSTR and new anaerobic hybrid reactor[J].Engineering in Life Sciences,2016,17(4):402-412.
- [10] 李金平,柏建华,李珍.不同恒温条件厌氧发酵的沼气成分研究[J].中国沼气,2010,28(6):20-23.
- [11] MØLLER H B,SOMMER S G,AHRING B K.Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure[J].Biomass & Bioenergy,2004,26(5):485-495.
- [12] LO K V,BULLEY N R,LIAO P H,et al.The effects of solids-separation pretreatment on biogas production from dairy manure[J].Agricultural Wastes,1983,8(3):155-165.

Comparative Experimental Research on Application of New-type Continuous Stirred-Tank Reactor for Anaerobic Digestion of Dairy Manure

GUO Cheng¹, YIN Fang¹, ZHONG Shun-he², LI Qian³, CAI Chang-da³,
WANG Chang-mei¹, ZHAO Xing-ling¹, WU Kai¹, LIU Jian-feng¹, ZHANG Wu-di¹

(1.Yunnan Normal University,Kunming 650500,China;

2.Yunnan Shunfeng Erhai Lake Environmental Protection Technology co.,Ltd,Dali 671005,China;

3.Hangzhou Energy and Environmental Engineering co.,Ltd, Hangzhou 310020,China)

Abstract: Fresh dairy manure was anaerobically digested in a new-type Continuous Stirred-Tank Reactor of gas-liquid combined mixing at the temperature of 30 °C and 35 °C with different HRT of 24, 20, 16 d. The results showed that the biogas production effect was better at temperature of 35 °C, and the specific biogas production rate were 298, 278, 248 L/kg TS respectively which had an increase of 19.20%, 16.81%, 10.71% than that of 30 °C separately; and the volumetric biogas production rate were 0.744, 0.756, 0.706 m³/(m³ · d) respectively which had an increase of 16.07%, 17.03%, 14.98% than that of 30 °C separately. However, the effect at 35 °C did not appear an obvious improvement compared with 30 °C in the aspect of CH₄ content and COD degradation. The maximum methane content occurred at 24 days' HRT, 57.7%, 58.1% respectively under two temperatures, simultaneously, the maximum COD removal rate were obtained, 65.56%, 69.94% separately. Better process parameters of new-type CSTR disposing dairy manure were T=35 °C, HRT=24 d, TS=6.16%, using factor sequence generation method.

Keywords: New-type CSTR; Dairy manure; Biogas production rate; COD removal rate