

# 牛粪厌氧发酵产气动力学与加热策略研究

蒋滔<sup>2</sup>, 邓良伟<sup>1</sup>, 韦秀丽<sup>2,3</sup>, 贺静<sup>1</sup>, 王冰<sup>2</sup>, 向远勇<sup>3</sup>

(1. 农业部农村可再生能源开发利用重点实验室, 四川成都 610041; 2. 重庆市农业科学院, 重庆 401329;  
3. 农业部农村可再生能源开发利用南方科学观测实验站, 重庆 401329)

**摘要:**以牛粪为研究对象,开展不同温度(15℃~35℃)及有机负荷(0.5~6.0 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>)条件下沼气产气率研究,构建半连续式沼气发酵产气动力学模型。结果显示,模型对牛粪的容积产气率有较好的拟合度,在15℃、20℃、25℃、30℃和35℃下的最大容积产气率( $R_{pmax}$ )分别为20.18、54.45、73.86、143.90、146.35 mL·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>。通过 $R_{pmax}-\theta$ 公式计算得到的不同温度区间内温度活性系数 $\theta$ 值分别为1.22(15℃~20℃)、1.06(20℃~25℃)、1.14(25℃~30℃)、1.00(30℃~35℃),相比其它温度区域,15℃~20℃范围内牛粪产气速率对温度的敏感性最大。能量投入与产出估算结果表明,低浓度条件下的牛粪沼气工程(总固体浓度TS约1%)在我国南方冬季不适合额外增温,其热损失以及原料加热至理想温度所需求的热量远大于产能。

**关键词:**牛粪; 厌氧发酵; 沼气工程; 产气率; 动力学模型; 加热策略

**中图分类号:**X713;X172 **文献标志码:**A

## Kinetics of biogas production and heating strategy in anaerobic fermentation of cattle manure

JIANG Tao<sup>2</sup>, DENG Liangwei<sup>1</sup>, WEI Xiuli<sup>2,3</sup>, HE Jing<sup>1</sup>, WANG Bing<sup>2</sup>, XIANG Yuanyong<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of Development and Application of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Chengdu, Sichuan 610041, China;

2. Chongqing Academy of Agricultural Sciences, Chongqing, 401329, China

3. Southern Scientific Observing and Experimental Station for Development and Utilization of Rural Renewable Energy, Ministry of Agriculture, Chongqing, 401329, China)

**Abstract:** This study carried out the biogas yields under different temperatures (15℃~35℃) and volumetric loads (0.5~6.0 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>) on the basis of cattle manure and developed a semi-continuous biogas anaerobic fermentation kinetics model, which was shown to be fit for the volumetric gas production rate of cow manure. The maximum volumetric rates of biogas production ( $R_{pmax}$ ) for fermentation at 15℃, 20℃, 25℃, 30℃, and 35℃ were found to be 20.18, 54.45, 73.86, 143.90 mL·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> and 146.35 mL·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, respectively. The  $\theta$  values (temperature-activity coefficient) within different temperature intervals with the  $R_{pmax}-\theta$  formula were worked out to be 1.22 at 15℃~20℃, 1.06 at 20℃~25℃, 1.14 at 25℃~30℃, and 1.00 at 30℃~35℃. In contrast to other temperature intervals, anaerobic fermentation appeared to be more sensitive to temperature variation in 15℃~20℃. According to the calculation of energy input and output, the biogas project of cattle manure in low total solid concentration (at about 1%) was not suitable for additional warming in winter in the south of China, in which the heat loss and the heat required for warming the feedstock to the expected temperature were much greater than the increased energy output.

**Keywords:** cattle manure; anaerobic fermentation; biogas engineering; biogas production rate; kinetic model; heating strategy

收稿日期:2019-07-29

修回日期:2020-02-22

基金项目:农业部农村可再生能源开发利用重点实验室开放课题基金(2013005);重庆市技术创新与应用示范专项(cstc2018jszx-zdyfmx0009);农发资金良种创新一般项目(NKY-2019AB004);重庆市基本科研业务费(2016cstc-jbky-00520)

作者简介:蒋滔(1983-),男,四川遂宁人,副研究员,主要从事农业生态环境保护研究。E-mail: 273021978@qq.com

通信作者:韦秀丽(1982-),女,广西武鸣人,副研究员,主要从事农业废弃物资源化利用研究。E-mail: 565202729@qq.com

厌氧发酵技术是处理畜禽粪便污染的重要手段,在降解有机废弃物、保护生态环境的同时产生可再生能源  $\text{CH}_4$  及生态有机肥,因而受到广泛的关注<sup>[1-2]</sup>。温度是影响厌氧发酵的关键环境因子,以温度划分发酵方式可分为常温( $15^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ )、中温( $35^\circ\text{C} \sim 37^\circ\text{C}$ )、高温( $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ) 3种,我国沼气工程以常温和中温运行为主。研究表明,温度越高微生物活性越高,有机物污染降解速率越大产气效率越高<sup>[3]</sup>。在厌氧微生物适合的生长区间内,温度每提升  $10^\circ\text{C}$ ,发酵速率增加约 1 倍;而当温度低于最佳温度,每下降  $1^\circ\text{C}$ ,发酵速率下降约 11%<sup>[4]</sup>。Massé 等<sup>[5]</sup> 研究结果显示,  $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  和  $30^\circ\text{C}$  条件下屠宰场废水产甲烷速率分别为  $0.12$ 、 $0.34$ 、 $0.37 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ,而降解的化学需氧量(COD)中分别有 84.2%、88.7% 以及 90.8% 转化为甲烷。在中、高温厌氧发酵环境下污染物降解速率更快,病原体以及杂草种子死亡率更大<sup>[6]</sup>。但是较高的发酵温度容易引发氨抑制<sup>[7]</sup>,同时维持发酵系统高温也需要更多能量。因此温度提升带来的甲烷产量及产气效率增加,必须与增长的能量需求相平衡才能保证整个发酵系统在较高的温度下运行。我国大部分地区冬季温度普遍低于  $20^\circ\text{C}$ ,夏季温度高于  $35^\circ\text{C}$ ,故研究中、低温范围内( $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ ) 畜禽粪污的产气性能对于沼气工程的设计与运行具有重要意义。

目前我国沼气工程的设计多以容积产气率为基准,既没有考虑不同原料产能的差异性,也没有考虑不同有机负荷下的产气效率,导致工程实际运行出现产气量不足、升温效果差等问题。本研究以牛粪为研究对象,开展不同温度及有机负荷条件下的沼气产气率研究,构建半连续式发酵产气动力学模型,并测算不同温度下的厌氧发酵产气增温效果,以期为牛粪沼气工程设计及加热策略提供科学参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

牛粪取自重庆市某规模化奶牛场。根据试验需要将发酵原料总固体浓度(TS)调整到 1% 左右。沼气发酵装置采用 1 000 mL 广口玻璃瓶,并用带有出气管的橡皮塞密封,发酵瓶和集气袋通过橡皮管连接。

### 1.2 试验方法

试验开始时,向每个发酵瓶中加入 500 mL 不产气厌氧污泥,然后加入牛粪发酵原料。试验分别在  $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$ 、 $35^\circ\text{C}$  条件下进行(首先进行

$15^\circ\text{C}$  发酵,试验结束后直接进入下一温度),使用水浴锅维持发酵温度,每种处理 3 次重复。采用半连续方式进料,进料浓度 TS 保持 1% 不变,每天定时排出上清液,并加入发酵原料 1~2 次,每次加完料后充分搅拌。从低 TS 有机负荷率  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  开始进行试验,逐渐增加系统的有机负荷(见表 1),直至进一步提高有机负荷时容积产气率不再增加,则获得最大容积产气率。每种有机负荷下达到产气稳定的时间不同,当连续 2 周容积产气率偏差小于 10% 时,视为该有机负荷试验达到稳定状态,停止试验。

表 1 不同温度条件下不同负荷的原料加入量

Table 1 The influent volume at different temperatures and different organic loading rates

有机负荷 Organic loading rate $/( \text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1} )$	TS=1%时原料加入量 TS=1% Influent volume/mL
0.5	50
1.0	100
2.0	200
3.0	300
4.0	400
5.0	500
6.0	600

### 1.3 监测指标与测定方法

沼气中  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  浓度采用 GA2000plus 便携式沼气分析仪测定;沼气采用采气袋法进行收集,并用 100 mL 定量针筒抽取测定;TS 采用烘干法测定。

### 1.4 统计方法

通过 Microsoft Excel 2013 进行数据计算,通过 Origin 9.0 进行作图及回归分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 牛粪产气量与产气率

容积产气率是基于反应器体积来量度沼气产量,是沼气工程设计和投资核算的基础参数。不同温度、不同负荷条件下产气量如图 1 所示( $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$  条件下牛粪原料产气量较低,故每 3~7 d 记录一次)。结果表明,产气量随着有机负荷的增加而快速增长,之后缓慢提升直至最大(如图 1)。统计得出不同温度条件下的最大容积产气率见表 2,在  $15^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $30^\circ\text{C}$  和  $35^\circ\text{C}$  温度下的最大容积产气率分别为  $18.75 \pm 1.44$ 、 $56.50 \pm 2.25$ 、 $62.38 \pm 4.01$ 、 $139.42 \pm 4.22$ 、 $154.75 \pm 3.79 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。本研究在  $35^\circ\text{C}$  条件下的容积产气率低于李道义等<sup>[8]</sup> 对牛粪连续高温干式厌氧发酵的模型推算结果,一方面,这与发酵原料以及发酵环境的差异性有关,另一方面,因单位容积内干式厌氧发酵(TS $\geq$ 15%)含有更

多的可生物降解物质,故其容积产气率较湿式发酵(TS<15%)占优<sup>[9]</sup>。王光远等<sup>[10]</sup>研究发现,原料产气率与进出料频率有直接关系,在 20 d 的停留时间及 35℃ 发酵条件下,每天进出料牛粪的原料平均挥发性固体(VS)产气率为 0.25 L · g<sup>-1</sup>,与本研究 0.5 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup> 负荷条件下 191.50 mL · g<sup>-1</sup> 的原料产气率(约 228 mL · g<sup>-1</sup>)相当; Alvarez R 等<sup>[11]</sup>对牛粪+猪舍混合废弃物的半连续厌氧发酵实验发现,在 35℃, 1.0 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup> 的有机负荷条件下,其甲烷原料 VS 产气率为 50.0 mL · g<sup>-1</sup>,与本研究 126.12 mL · g<sup>-1</sup> 的原料产气率(其甲烷 TS 产气率约 52 mL · g<sup>-1</sup>)也基本一致。

研究结果显示,发酵温度越高,系统所能达到的最大容积产气率越大。在 15℃ 低温条件下,最大容积产气率与发酵系统所能承受的最大有机负荷都较低(见表 2),当进料负荷提高至 2.0 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup> 时,基本达到了容积产气率的最大值。而 20℃ ~

35℃ 条件下其最大有机负荷可达到 4.0 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>,这主要是因为厌氧微生物增长与温度的关系是呈 S 型曲线变化,温度低于 15℃ 时微生物处于生长缓慢阶段,而 20℃ ~ 60℃ 微生物数量呈线性增加<sup>[12]</sup>,故牛粪的容积产气率也快速提升。杨红男等<sup>[13]</sup>对猪粪的研究结果表明,在 20℃ ~ 35℃ 温度区域内,容积产气率和对应的有机负荷增加幅度呈线性关系,但本研究并未发现这一趋势,可能是因为进料有机负荷梯度设置较宽、牛粪的原料产气率不如猪粪所致。Hill<sup>[14]</sup>用综合动态模型拟合得出牛粪沼气发酵在 40℃ 可达到的最大有机负荷为 13.3 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>,高于本研究的实际产气结果,也可能是因原料差异导致。

进一步分析产气数据表明,原料产气率与 CH<sub>4</sub> 浓度随温度的上升也逐渐增加。在有机负荷 0.5 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup> 条件下,牛粪的 TS 原料产气率仅为 22.58 mL · g<sup>-1</sup>, 25℃ 该值上升至 67.24 mL · g<sup>-1</sup>, 而 35℃ 中

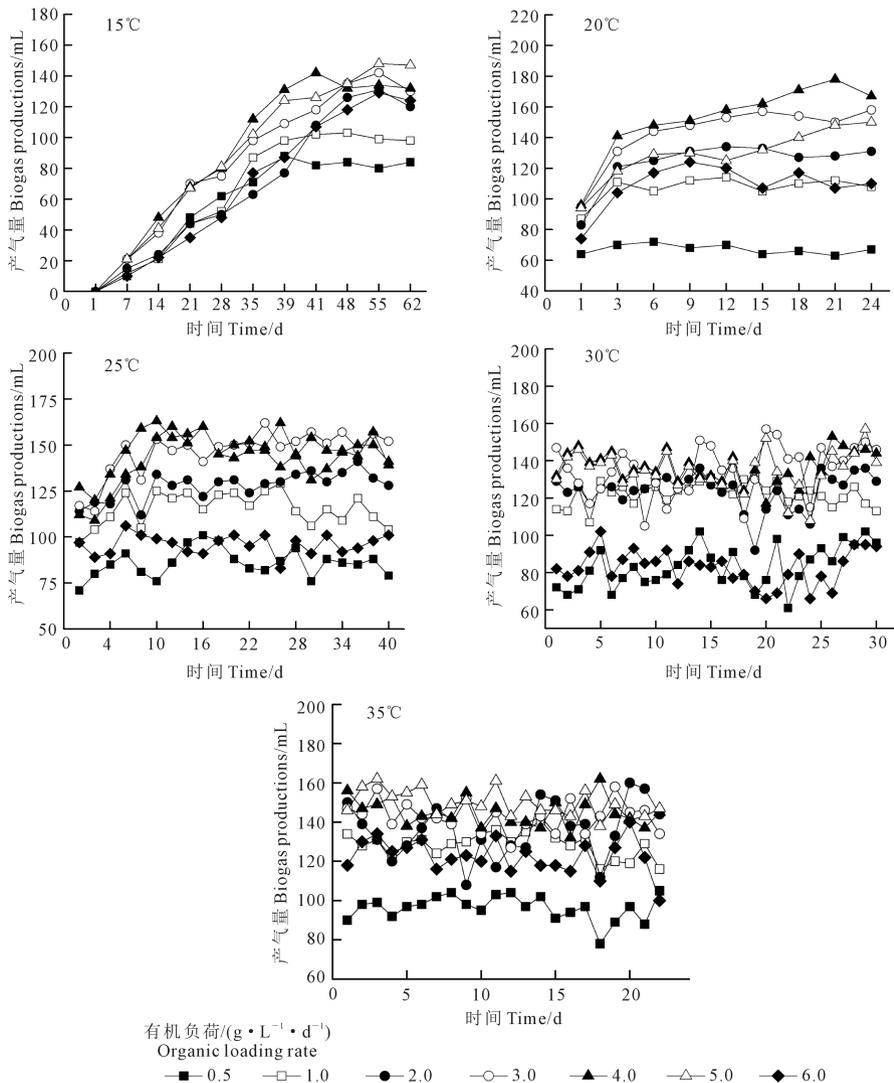


图 1 不同温度及负荷条件下的牛粪产气量

Fig.1 The biogas production at different organic loading rates and different temperatures

表 2 不同温度及有机负荷下的容积产气率、原料产气率与甲烷含量

Table 2 The volumetric biogas production rates, material gas production rates and methane contents at different temperature and different organic loading rates

温度/°C Temperature	有机负荷/(g · L <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> ) Loading rate	容积产气率/(mL · L <sup>-1</sup> · d <sup>-1</sup> ) Volumetric biogas production rate	停留时间 HRT/d	原料产气率/(mL · g <sup>-1</sup> ) Biogas production rate of TS	甲烷含量/% Methane content
15	0.5	11.29±0.89	20	22.58±1.78	35.4
	1.0	14.14±0.71	10	14.14±0.71	36.3
	2.0	17.32±1.42	5	8.66±0.71	36.1
	3.0	18.75±1.44	3.3	6.25±0.48	36.2
	4.0	19.29±0.68	2.5	4.82±0.17	36.1
	5.0	19.86±1.50	2.0	3.97±0.30	36.2
	6.0	17.07±1.35	1.7	2.85±0.22	36.4
20	0.5	21.67±0.61	20	43.34±1.22	38.1
	1.0	36.25±1.00	10	36.25±1.00	39.2
	2.0	43.25±0.92	5	21.63±0.46	39.4
	3.0	51.58±1.20	3.3	17.19±0.40	38.6
	4.0	56.50±2.25	2.5	14.13±0.56	39.2
	5.0	57.50±2.74	2.0	11.5±0.55	39.2
	6.0	36.75±1.57	1.7	6.13±0.26	38.5
25	0.5	33.62±3.61	20	67.24±7.22	38.1
	1.0	42.38±2.02	10	42.38±2.02	40.6
	2.0	53.25±2.36	5	26.63±1.18	40.6
	3.0	57.12±3.20	3.3	19.04±1.07	42.1
	4.0	62.38±4.01	2.5	15.6±1.00	41.2
	5.0	55.25±3.40	2.0	11.05±0.68	40.7
	6.0	43.62±4.01	1.7	7.27±0.67	39.8
30	0.5	95.25±4.90	20	190.5±9.80	40.4
	1.0	112.01±2.25	10	112.01±2.25	41.2
	2.0	124.00±2.21	5	62.00±1.11	41.6
	3.0	138.56±2.48	3.3	46.19±0.83	41.6
	4.0	139.42±4.22	2.5	34.86±1.06	40.6
	5.0	135.10±6.12	2.0	27.02±1.22	41.4
	6.0	137.14±3.14	1.7	22.86±0.52	41.4
35	0.5	95.75±3.97	20	191.50±7.94	41.1
	1.0	126.12±7.22	10	126.12±7.22	42.1
	2.0	138.07±6.22	5	69.04±3.11	43.2
	3.0	152.74±3.81	3.3	50.91±1.27	43.6
	4.0	154.75±3.79	2.5	38.69±0.95	42.1
	5.0	152.25±3.82	2.0	30.45±0.76	42.4
	6.0	151.39±4.01	1.7	25.23±0.67	41.2

注:表格数值为平均值±标准差。

Note: Values are average ± standard deviation.

温发酵条件下该值增长至 191.50 mL · g<sup>-1</sup>,这与容积产气率随温度的升高而增加的趋势一致。甲烷浓度方面,15℃和 20℃的原料产气率和 CH<sub>4</sub>浓度要明显要低于 25℃~35℃。在低温条件下(15℃~20℃)CH<sub>4</sub>平均浓度为 37.5%,低于中温条件下(25℃~35℃)CH<sub>4</sub>平均浓度 41.2%。主要是因为低温条件下酸化细菌活性相对较高,容易造成系统酸化,导致甲烷细菌活性降低<sup>[13]</sup>。在同一温度条件下有机负荷较低时原料产气率较高,而当有机负荷上升时原料产气率持续性下降,这是由于有机物停留时间在高负荷条件下较短,原料无法完全降解,同时过高的负荷会导致系统中挥发性脂肪酸(VFA)的急剧上升以及 pH 值的骤降<sup>[15]</sup>。不同温

度条件下产气数据对比研究发现,低温低有机负荷的原料产气率与高温高有机负荷的相似,例如 20℃、0.5 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>有机负荷条件下的原料产气率与 30℃、有机负荷 3.0 g · L<sup>-1</sup> · d<sup>-1</sup>的原料产气率基本一致,这表明若处理相同量的牛场粪污,并要取得相似原料产气率,在 20℃运行的反应器的体积至少是 30℃的 6 倍。

## 2.2 牛粪产气动力学模型

目前厌氧产气动力学模型主要包括 Chen - Hashimoto 模型<sup>[16]</sup>,修正的 Stover - Kincannon 模型<sup>[17]</sup>,Deng 模型<sup>[18]</sup>以及修正后的 Deng 模型<sup>[19]</sup>四种。本研究采用修正后的 Deng 模型对牛粪产气数据进行拟合。

Modified Deng 模型表述如下:

$$R_p = R_{p_{\max}} / (1 + e^{-K_{LR}(x-L_r)})$$

式中,  $R_p$  为容积产气率 ( $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $R_{p_{\max}}$  为稳定时的最大容积产气率 ( $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $L_r$  为限制性底物浓度 ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ );  $K_{LR}$  为半饱和常数 ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ )。将底物浓度 ( $x$ ) 与稳定时的产气量 ( $y$ ) 带入公式中, 进行数据拟合 (见图 2)。其中  $R_{p_{\max}}$  是发酵温度的函数,  $R_{p_{\max}}$  有如下关系:

$$R_{p_{\max}(T_2)} = R_{p_{\max}(T_1)} \theta^{(T_2-T_1)}$$

式中,  $R_{p_{\max}(T_1)}$  为  $T_1$  温度条件下的最大容积产气率,  $R_{p_{\max}(T_2)}$  为  $T_2$  温度条件下的最大容积产气率,  $\theta$  为温度活性系数。

通过模型拟合得到的  $R_{p_{\max}}$ 、 $L_r$  以及  $K_{LR}$  常数见表 3, 不同温度条件下产气模型的拟合度  $R^2$  值在 0.933~0.997 之间, 说明模型的拟合度较好, 其得到的  $R_{p_{\max}}$  值与真实值相近。15°~35°模拟得到的  $R_{p_{\max}}$  值分别为 20.18、54.45、73.86、143.90、146.35  $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。结果表明, 在 15°C~35°C 范围内, 温度每上升 5°C, 其  $R_{p_{\max}}$  值分别较前一温度值提升 169.8%、35.6%、94.8% 以及 1.70%。可见, 从 15°C 上升至 20°C, 牛粪产气速率提升最大。

通过  $R_{p_{\max}}-\theta$  公式计算得到不同温度区间内  $\theta$  值如表 4 所示。可见, 牛粪厌氧发酵产气速率对温度的敏感性在 15°C~20°C 范围内要明显高于 20°C~35°C。Lim 等<sup>[20]</sup>对猪粪产气动力学研究发现, 发酵温度 16°C~24°C 区间内,  $\theta$  值约为 1.09, 与本研究得到的 15°C~25°C 区间内的  $\theta$  值 1.14 相近。Lin

等<sup>[21]</sup>研究了 15°C~50°C 范围内挥发性脂肪酸产甲烷的温度动力学参数, 在 15°C~35°C 区间内  $\theta$  值约为 1.077。但是不同温度区域间微生物群落种类与酶活性均有差异, 如嗜温菌的最适温度为 30°C~40°C, 在 40°C~50°C 范围内嗜温菌开始衰亡, 活性变低<sup>[22]</sup>。在沼气工程设计过程中,  $\theta$  值是影响工程建设规模的重要指标之一, 温度区间的设定对指导工程设计意义重大。本研究设定的温度区间为 5°C, 因此可以较为准确地反映温度对微生物动力学参数的影响。

### 2.3 沼气工程加热策略

养牛场粪污及冲洗水经干湿分离后进入沼气发酵罐, 其物料的 TS 一般为 1%~2%。为了保证厌氧发酵过程在较高的温度下进行, 采用热电联产技术 (CHP) 是最为经济合理的方案, 即将发电机余热进行回收利用, 为反应器循环供热。然而沼气发电机的余热能是有限的, CHP 的能量转换效率通常为 40%~45%<sup>[23]</sup>。为此如何确保低浓度厌氧发酵在低温环境下有效运行, 就必须考虑能量的输入输出问题。而本研究得到的  $\theta$  值为厌氧发酵加热策略分析提供了基础。

以 1 000 头肉牛场为例, 其污水排放量按冬季排放标准 20  $\text{m}^3 \cdot 100 \text{头}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  计算, 该养殖场日产污水约 200  $\text{m}^3$ 。相关参数取值按以下假设: (1) 发酵原料 TS 为 1%, 发酵罐容积为 1 000  $\text{m}^3$ ; (2) 沼气的热值为 21  $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ; (3) 当地环境温度为 15°C; (4) 设计的容积产气率为最大容积产气率的 85%;

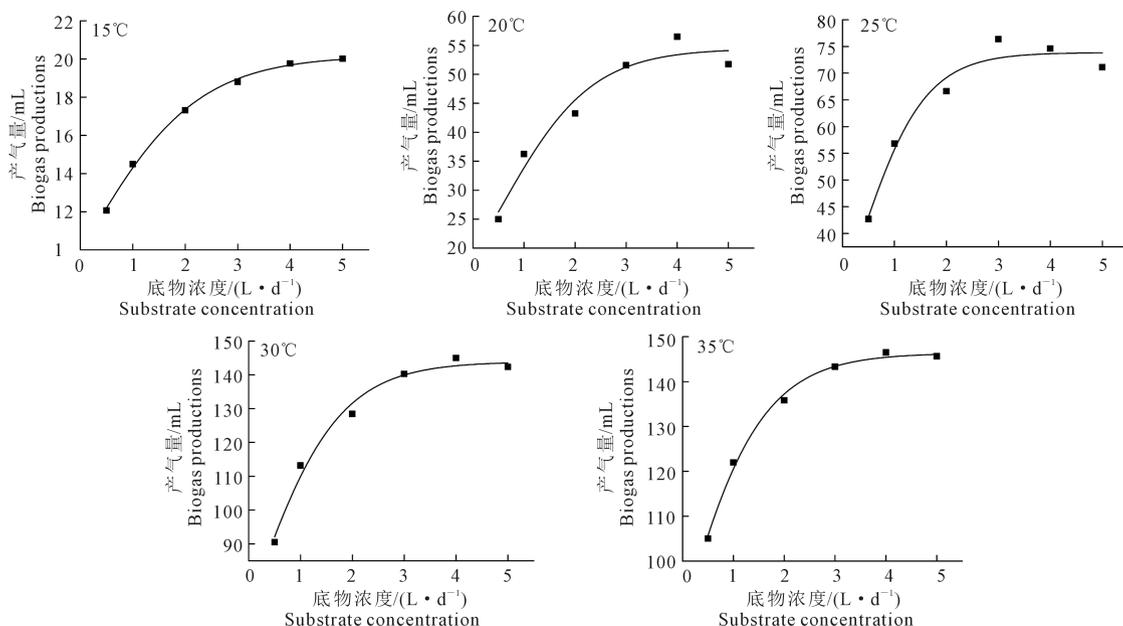


图 2 15°C~35°C 条件下的产气动力学模型拟合

Fig.2 Dynamic model fitting of anaerobic fermentation for the temperature range of 15°C~35°C

(5)热损失以及原料增温的热量需求参考 Metcalf 等<sup>[24]</sup>; (6)煤炭热效率 65%。将发酵温度由 15℃ 分别提升至 20℃、25℃、30℃ 以及 35℃, 计算得到不同加热模式下的能量投入产出(表 5)。可见虽然冬季给沼气罐加热可以增加单位体积产气量, 但是热损失以及原料加热至理想温度所需求的热量远大于产能, 并且随着设定温度的提升, 其净能量支出变大, 这与 Deng 等<sup>[18]</sup> 提议冬季将猪场沼气工程增温至 20℃ 的结论不同, 主要是因为相同条件下牛粪容积产气率远低于猪粪所致。这一估算结果符合南方地区冬季牛场沼气工程不额外增温的调研现状, 仅将沼气燃烧发电余热供给发酵罐, 这一措施理论上可提升罐内温度约 0.1℃ (按 1 000 m<sup>3</sup> 发酵罐容积计算)。但以上结论是基于原料 TS 为 1% 的前提下得出的, 若提高厌氧发酵原料的 TS, 容积产气率必定提升, 相同环境条件下的能量收支平衡亦会改变, 这方面还有待进一步研究, 但 TS 的提升势必增加后续污水处理难度。

表 3 不同温度下最大容积产气率及半饱和常数

Table 3 The maximum volumetric biogas production rate and half-saturation constant at different temperatures

温度/℃ Temperature	$R_{pmax}$	$L_r$	$K_{LR}$	$R^2$
15	20.18	0.043	0.929	0.997
20	54.45	0.563	1.137	0.933
25	73.86	0.284	1.568	0.942
30	143.90	0.019	1.197	0.978
35	146.35	-0.315	1.172	0.992

表 4 不同温度范围内的温度活性系数

Table 4. Temperature-activity coefficient at different ranges of temperature

温度区间 Temperature range	$\theta$	温度区间 Temperature range	$\theta$
15℃~20℃	1.2196	15℃~25℃	1.1385
20℃~25℃	1.0629	15℃~30℃	1.1399
25℃~30℃	1.1427	15℃~35℃	1.1041
30℃~35℃	1.0034	20℃~30℃	1.1021

表 5 不同加热模式下的能量投入产出

Table 5 Energy input and output under different heating modes

温度/℃ Temperature	散热 Heat loss /(MJ·d <sup>-1</sup> )	原料加热 需热量 Heat requirement for feedstock /(MJ·d <sup>-1</sup> )	热效率 Heat efficiency /%	加热需要 投入热量 Input energy /(MJ·d <sup>-1</sup> )	容积产气率 Volumetric biogas production rate /(m <sup>3</sup> ·m <sup>-3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	沼气发酵 装置容积 Volume of digester /m <sup>3</sup>	沼气产量 Biogas output /(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	加热增加的 沼气产量 Increased biogas output /(m <sup>3</sup> ·d <sup>-1</sup> )	沼气热值 Heating value of biogas /(MJ·m <sup>-3</sup> )	加热增加的 能量产出 Increased energy output /(MJ·d <sup>-1</sup> )	净能量产出 Net energy output /(MJ·d <sup>-1</sup> )
15	0	0	65	0	0.017	1000	17	0	21	0	0
20	214.8	4187	65	6772	0.046	1000	46	29	21	609	-6163
25	429.5	8374	65	13544	0.063	1000	63	46	21	966	-12578
30	644.3	12560	65	20314	0.122	1000	122	105	21	2205	-18109
35	859.1	16747	65	27086	0.124	1000	124	107	21	2247	-24839

### 3 讨论

有机负荷是度量厌氧反应器对有机物处理能力的重要工艺参数, 本文研究结果也证实了在一定范围内容积产气量随有机负荷的增加而提高, 当有机负荷在 2.0 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> 以下时, 产气率随有机负荷线性增加; 而当有机负荷再次提升时, 容积产气率增加量逐渐下降; 当有机负荷超过 5.0 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> 后, 容积产气率随负荷的增加而下降。郭建斌等<sup>[26]</sup> 以猪粪为原料开展的全混式半连续试验表明, 3.3 kg·m<sup>-3</sup>·d<sup>-1</sup> 的有机负荷是保证在 28℃ 发酵系统正常运行的阈值, 此时系统有机酸与碱度的比值基本达到失稳极限。但是在工程实际运行中, 有机负荷太低时, 尽管污染物去除率高, 但是反应器的容积产气率小, 设备利用效率低。

在所有温度条件下, 原料产气率随着有机负荷的增加呈下降趋势<sup>[26]</sup>, 不仅全混式反应器 (CSTR)

如此, 其他类型反应器亦然。Sánchez 等<sup>[25]</sup> 用 5 L 的 UASB 反应器在中温条件下处理猪场废水的结果表明, 在有机负荷为 1.0~4.0 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup> 时, 虽然总化学需氧量 (TCOD) 的去除率随负荷增加逐渐降低, 但在此范围内系统表现出较好的 TCOD 去除效果和发酵体系的稳定性。当有机负荷 ≥ 4.1 g·L<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>, 反应器对 TCOD 的去除率快速降低至 40% 以下, 甲烷浓度、pH 值以及碱度都迅速降低。可见过高的有机负荷破坏了沼气发酵系统中产酸菌与产甲烷古菌间的代谢平衡, 产酸速率大于耗酸速率, 造成系统挥发酸过度积累甚至酸化。Leite 等<sup>[26]</sup> 进一步研究发现在稳定的厌氧发酵系统中, 乙酸型产甲烷菌相对丰度随有机负荷的增加而上升, 而当负荷过载后, *Methanobacteriales* (甲烷杆菌) 以及 *Methanomicrobiales* (甲烷微菌) 等氢营养型产甲烷菌将占绝对优势。本文基于牛粪在不同产气负荷条件下的微生物群落结构演化过程还有待进一步研究。

在相同的温度及负荷条件下,相比郭建斌等<sup>[27]</sup>以及 Deng 等<sup>[18]</sup>以猪粪为原料的试验结果,本研究所得牛粪的容积产气率及原料产气率均远低于猪粪;但在发酵系统对有机负荷的耐受性上牛粪略高于猪粪。一方面,猪粪中含有比牛粪更多的粗脂肪、粗蛋白,在厌氧发酵初期被微生物分解产酸,造成体系 pH 值迅速下降,在较高的负荷条件下系统更容易酸化;另一方面,可能是养殖饲料的不同以及地区环境条件的差异所致。史金才等<sup>[28]</sup>研究发现在室温条件下,牛粪的原料产气率为  $47.60 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,大于猪粪  $37.27 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而张翠丽等<sup>[29]</sup>研究发现牛粪的原料产气率为  $398 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远低于猪粪的  $495 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 4 结 论

1)修正后的 Deng 模型同样适合于牛场粪污半连续式沼气发酵,该模型对牛粪的容积产气率有较好的拟合度。

2)牛粪厌氧发酵产气速率对温度的敏感性在  $15^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$  范围内要明显高于  $20^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 。

3)在原料 TS 为 1% 的条件下,根据能量投入与产出计算,牛粪沼气工程在我国南方冬季不适合额外增温,其热损失以及原料加热至理想温度所需求的热量远大于产能。

## 参 考 文 献:

[1] 孔德望,张克强,房芳,等. 猪粪厌氧发酵消化液回流体系微生物群落结构特征与产气关系研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3):559-566.

[2] 王子月,张长平,孟晓山,等. 猪粪与酒糟混合厌氧发酵的产甲烷和三元 pH 缓冲体系特征[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8):2379-2387.

[3] Sanchez E, Borja R, Weiland P, et al. Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate [J]. Process Biochemistry, 2001, 37(5):483-489.

[4] 邓良伟. 沼气工程[M]. 北京:科学出版社, 2015:58-59.

[5] Massé D I, Masse L. The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors [J]. Bioresource Technology, 2001, 76(2):91-98.

[6] Rajagopal R, Ghosh D, Ashraf S, et al. Effects of low-temperature dry anaerobic digestion on methane production and pathogen reduction in dairy cow manure [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16:4803-4810.

[7] Rijuta G S, Gopalakrishnan K, Rajesh B, et al. A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation [J]. Bioresource Technology, 2018, 262:319-332.

[8] 李道义,李树君,景全荣,等. 牛粪厌氧发酵动力学模型研究[J]. 农业机械学报, 2013, 44(S2):117-123.

[9] Ge X M, Xu F Q, Li Y B. Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives [J]. Bioresource Technology, 2016, 205:239-249.

[10] 王光远,李文哲,李嵩蔡,等. 进出料频率对牛粪两相厌氧发酵特性的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 10(1):306-310.

[11] Alvarez R, Lidén G. Semi-continuous co-digestion of solid slaughterhouse waste, manure, and fruit and vegetable waste [J]. Renewable Energy, 2008, 33:726-734.

[12] Zwietering M H, Jongenburger I, Rombouts F M, et al. Modeling of the bacterial growth curve [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990, 56(6):1875-1881.

[13] 杨红男,邓良伟. 不同温度和有机负荷下猪场粪污沼气发酵产气性能[J]. 中国沼气, 2016, 34(3):36-43.

[14] Hill D T. Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes [J]. Agricultural Wastes, 1983, 5(1):1-16.

[15] Aboudi K, Álvarez-Gallego C J, Romero-García L I. Semi-continuous anaerobic co-digestion of sugar beet byproduct and pig manure: Effect of the organic loading rate (OLR) on process performance [J]. Bioresource Technology, 2015, 194:283-290.

[16] Chen Y R. Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications [J]. Agricultural Wastes, 1983, 8(2):65-81.

[17] Yu H, Wilson F, Tay J H. Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater [J]. Water Research, 1998, 32(11):3341-3352.

[18] Deng L W, Yang H N, Liu G J, et al. Kinetics of temperature effects and its significance to the heating strategy for anaerobic digestion of swine wastewater [J]. Applied Energy, 2014, 134:349-355.

[19] Yang H N, Deng L W, Liu G J, et al. A model for methane production in anaerobic digestion of swine wastewater [J]. Water Research, 2016, 102(1):464-474.

[20] Lim S J, Fox P, Ellis T G. A kinetic evaluation of anaerobic treatment of swinewastewater at two temperatures in a temperate climate zone [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(4):3724-3729.

[21] Lin C, Noike T, Sato K, et al. Temperature characteristics of the methanogenesis process in anaerobic digestion [J]. Water Science & Technology, 1987, 19(1):299-300.

[22] Maleki E, Bokhary A, Liao B Q. A review of anaerobic digestion biokinetics [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2018, 17(4):691-705.

[23] Pöschl M, Ward S, Owende P. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways [J]. Applied Energy, 2010, 87(11):3305-3321.

[24] Metcalf E I, George T, Franklin B, et al. Wastewater engineering: treatment and reuse (4th ed.) [M]. New York: McGraw Hill Higher Education, 2002:710-746.

[25] Sánchez E, Borja R, Travieso L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(3):335-344.

[26] Leite A F, Janke L, Lv Z, et al. Improved monitoring of semi-continuous anaerobic digestion of sugarcane waste: effects of increasing organic loading rate on methanogenic community dynamics [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(10):23210-23226.

[27] 郭建斌,董仁杰,程辉彩,等. 温度与有机负荷对猪粪厌氧发酵过程的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(12):217-222.

[28] 史金才,廖新梯,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.

[29] 张翠丽,杨改河,任广鑫,等. 温度对4种不同粪便厌氧消化产气效率及消化时间的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(7):209-212.