

城市有机垃圾间歇厌氧消化 pH 控制动力学研究

刘存芳, 袁兴中*, 曾光明, 李文卫, 孟佑婷, 傅木星

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 对厌氧消化系统的物料及电离平衡进行分析, 利用底物降解和微生物生长动力学建立城市有机垃圾间歇厌氧消化 pH 值控制模型, 并研制开发了间歇厌氧消化过程 pH 值与产气量最优化计算机软件. 运用该模型可预测不同厌氧消化过程的最佳 pH 值, 从而通过控制厌氧系统的 pH 值使系统产气量达到最大, 通过 2 组对比实验验证模型的有效性. 结果表明, 在相同的实验条件下厌氧系统的 pH 控制在最佳值时系统产气较未对 pH 值控制时稳定, 且总产气量平均提高 20% 左右.

关键词: 厌氧消化; pH 值; 产气量; 最优化; 城市有机垃圾

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)08-1687-05

Kinetic of pH Control in Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste in a Batch Reactor

LIU Cui-fang, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, LI Wen-wei, MENG Yourting, FU Mu-xing

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Using a material and ionization balance analysis of anaerobic digestion process, a kinetic model of pH control in a batch anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste was established on the basis of substrate decay and microbial growth kinetics, and a corresponding computer software was created. The optimal pH in different anaerobic digestion can be predicted by this model. Consequently the maximal methane production can be obtained in anaerobic system by controlling the pH in optimal value. Comparative experiments were conducted to validate the model. The experiments demonstrated that the methane production of anaerobic system under optimal pH was steadier than the same condition under uncontrolled pH, and the cumulative methane production had an average increment about 20%.

Key words: anaerobic digestion; pH; methane production; optimization; municipal solid waste (MSW)

作为一种可回收能源的有机废物处理方法, 厌氧消化在城市有机垃圾的处理方面愈来愈受到青睐^[1,2]. 但是由于厌氧过程是一个非常复杂的生物过程, 如何使厌氧消化稳定高效地产气是一个重要的课题. pH 值是厌氧消化过程中一个主要的控制参数, pH 值的大小及其稳定性对产气效果有很大影响^[3]. 一般认为, 厌氧反应器的 pH 值应控制在 6.5 ~ 7.5 之间^[4]. 由于 pH 值一般通过加碱调节, 对于大型的工业生产来说, 这个范围不够精确, 在生产中可能会造成资源的浪费. 而且不同的底物和消化方式的最佳 pH 值也不尽相同. 因此, 对厌氧消化过程中的最佳 pH 值进行预测并有效控制是至关重要的.

国内外关于厌氧消化的研究中, 很多都把 pH 值作为一个重要的影响因素^[5,6], 但对于 pH 值的最优化研究并不多见. 左剑恶等人曾在系统生化反应及酸碱平衡的基础上对废水厌氧消化过程的 pH 值控制进行了研究^[7]. 但主要是运用物料平衡及化学平衡等建立 pH 值与各参数的数学模型, 而未深入分析厌氧消化的微生物动力学. 本文根据厌氧消化

三阶段原理, 在物料平衡、电离平衡的基础上建立城市有机垃圾间歇厌氧消化 pH 值控制微生物动力学模型, 开发了基于 pH 值与产气量的最优化软件, 并通过实验进行验证.

1 模型的建立

本文在 Moletta^[8]、Kiely^[9] 和 Keshtkar^[5] 创建的模型基础上, 通过底物降解和微生物生长动力学建立间歇厌氧消化过程 pH 值控制动力学模型, 并根据此动力学模型开发研制了“间歇厌氧消化过程 pH 值与产气量最优化”计算机软件, 从而可以通过控制系统的 pH 值使单位质量的有机垃圾的产气量达到最大.

1.1 模型假设

(1) 间歇式厌氧反应器处于稳态或拟稳态, 反应器中基质完全混合;

收稿日期: 2005-07-03; 修订日期: 2005-09-08

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2004AA649370); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2005CB724203)

作者简介: 刘存芳(1981~), 女, 硕士, 主要研究方向为城市生活垃圾厌氧消化控制动力学.

* 通讯联系人, E-mail: yxz@hnu.cn

(2) 微生物细胞的化学分子式设为 $C_5H_7O_2N^{[5]}$, 挥发性酸以乙酸计;

(3) 不考虑系统中氢气对基质利用率的影响^[10].

1.2 动力学模型

根据厌氧消化的三阶段理论^[11], 将模型分为水解、发酵产乙酸以及产甲烷 3 个阶段.

(1) 水解动力学

$$\mu_h = \frac{\mu_{hmax} S_h}{K_{sh} + S_h} \quad (1)$$

$$\frac{dX_h}{dt} = \mu_h X_h - K_{dh} X_h \quad (2)$$

$$\frac{dS_h}{dt} = -\frac{\mu_h X_h}{Y_h} \quad (3)$$

式中, μ_h 为水解菌的比生长速率; μ_{hmax} 为水解菌最大比生长速率 (d^{-1}); S_h 为 X_h 的基质浓度 (g/L); K_{sh} 为半速率系数 (g/L); X_h 为水解菌的浓度 (g/L); K_{dh} 为水解菌的死亡速率 (d^{-1}); Y_h 为 S_h 的产率系数 (水解菌/基质).

(2) 发酵产酸动力学

$$\mu_a = \frac{\mu_{amax}}{1 + \frac{K_{sa}}{S_a} + \frac{A_u}{K_{ia}}} \quad (4)$$

$$\frac{dX_a}{dt} = \mu_a X_a - K_{da} X_a \quad (5)$$

$$\frac{dS_a}{dt} = \frac{\mu_h X_h}{Y_{vh}} - \frac{\mu_a X_a}{Y_a} \quad (6)$$

式中, μ_a 为产酸菌的比生长速率 (d^{-1}); μ_{amax} 为水解菌的最大比生长速率 (d^{-1}); A_u 为未电离的脂肪酸浓度 (以乙酸计 g/L); S_a 为 X_a 的基质浓度 (g/L); K_{sa} 为半速率系数 (g/L); K_{ia} 为产酸菌的生长抑制系数 (g/L); X_a 为产酸菌的浓度 (g/L); K_{da} 为产酸菌的死亡速率 (d^{-1}); Y_a 为 S_a 的降解系数 (产酸菌/基质); Y_{vh} 为 S_a 的产率 (产酸菌/基质).

(3) 产甲烷动力学

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\mu_a X_a}{Y_{va}} - \frac{\mu_m X_m}{Y_m} \quad (7)$$

$$A = A_u + A_c^- \quad (8)$$

$$A_u = \frac{A_c^- \times H^+}{K_a} \quad (9)$$

$$\frac{dX_m}{dt} = \mu_m X_m - K_{dm} X_m \quad (10)$$

$$\mu_m = \frac{\mu_{mmax}}{1 + \frac{K_{sm}}{A_u} + \frac{A_u}{K_{ixm}} + \frac{NH_{3(u)}}{K_{iam}}} \quad (11)$$

其中, X_m 为产甲烷菌浓度 (g/L); μ_m 为产甲烷菌的比生长系数 (d^{-1}); A 为系统乙酸总浓度 (g/L); A_c^- 为离子态乙酸浓度 (g/L); H^+ 为氢离子浓度 (g/L); $NH_{3(u)}$ 为游离态氨浓度 (g/L).

根据 Keshtkar^[5] 的理论, 在厌氧过程中, 只有水解阶段生成氨氮, 但整个过程都会消耗氨氮, 因此氨氮浓度随时间的变化可表示为:

$$\frac{dNH_3}{dt} = \mu_h X_h Y_{NH_3} - (\mu_h - K_{dh} + \mu_a - K_{da} + \mu_m - K_{dm}) \times Y_N \quad (12)$$

当 $\mu_i - K_{di} \leq 0$, Y_N 的值为 0.

$$NH_3 = NH_{3(u)} + NH_4^+ \quad (13)$$

$$NH_4^+ = \frac{NH_{3(u)} \times H^+}{K_N \times M_{NH_3}} \quad (14)$$

其中, M_{NH_3} 为 NH_3 的摩尔质量 ($17g/mol$); NH_4^+ 表示氨离子浓度 (g/L).

甲烷的产生率:

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{mmax} X_m \left[\frac{A_u}{A_u + K_m} \right] \left[\frac{K_{im}}{K_{im} + A_u} \right] \quad (15)$$

其中, V_{mmax} 为标况下 ($0^\circ C$, $1.01325 \times 10^5 Pa$) 的体积. 由此可得出产甲烷量与 pH 的关系式为:

$$\frac{dCH_4}{dt} = V_{mmax} X_m \left[\frac{A_c^- \times 10^{-pH}}{A_c^- \times 10^{-pH} + K_a K_m} \right] \times \left[\frac{K_{im} K_a}{K_{im} K_a + A_c^- \times 10^{-pH}} \right] \quad (16)$$

模型具体参数见表 1. pH、挥发性酸以及总固体浓度初值为实验第 1d 数值.

1.3 软件开发

在上述模型的基础上, 运用 MathWorks 公司的 Matlab6.5 语言开发研制了“间歇厌氧消化过程 pH 值与产气量最优化”计算机软件, 在 Windows 环境下运行. 该软件包括初值输入、模拟计算及结果显示 3 大模块. 厌氧消化的基本工艺参数、实验初值输入软件后, 经过模拟计算模块, 计算出不同 pH 值条件下 (本文选择的 pH 值范围为 5.0~8.0) 各种微生物、有机质、乙酸、氨氮及甲烷的变化曲线, 通过比较得出甲烷产量最大时的 pH 值, 最后的计算结果包括最佳 pH 值及其对应的产甲烷量以及相关物质的浓度变化以图形和报表的形式输出.

2 材料与方法

2.1 材料

表 1 模型动力学及物理化学参数¹⁾
Table 1 Kinetic and physicochemical parameters in the model

参数类别	参数	符号	数值	θ	文献来源
物理化学 参数	乙酸的离解常数/mol	K_a	1.728E-5		参数 K_a , K_N
	氨的离解常数/mol	K_N	5.3E-10		来自文献[12]
微生物 动力 学 参 数	水解过程 最大比生长速率/ d^{-1}	μ_{hmax}	0.3	0.069	水解动力学
	半速率常数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{sh}	10	0.069	参数来自文献[13]
	衰减率/ d^{-1}	K_{dh}	0.05	0.069	
	S_h 的降解系数(X_h/S_h)	Y_h	0.2		
	酸化过程 最大比生长速率/ d^{-1}	μ_{amax}	0.4	0.069	参数 Y_a , Y_{va} , Y_m , K_{sm} , K_{iam} ,
	半速率常数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{sa}	0.26	0.035	K_{dm} , μ_{amax} , μ_{mmax} 来自文献[9]
	衰减率/ d^{-1}	K_{da}	0.06	0.055	参数 θ 来自文献[6]
	S_a 的产率系数(X_h/S_a)	Y_{vh}	0.22		
	S_a 降解系数(X_a/S_a)	Y_a	0.188		其他参数来自文献[10]
	游离态酸的抑制系数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{ia}	0.02		
	产甲烷过程 最大比生长速率/ d^{-1}	μ_{mmax}	0.6	0.069	
	半速率常数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{sm}	0.003	0.10	
	衰减率/ d^{-1}	K_{dm}	0.016	0.069	
	乙酸的产率系数(X_a/A)	Y_{va}	2.65		
	乙酸的降解系数(X_m/A)	Y_m	0.08		
	游离态酸的抑制系数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{ism}	0.04		
	游离态氨的抑制系数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{iam}	0.12	0.061	
	氨氮的消耗系数(NH_3/X_i)	Y_N	0.15		
	氨氮的产率系数(NH_3/X_h)	Y_{NH_3}	0.183		
	甲烷的最大产率/ $g \cdot (g \cdot d)^{-1}$	V_{mmax}	0.5		
	产甲烷饱和常数/ $g \cdot L^{-1}$	K_m	0.0208	0.086	
	乙酸对甲烷产量的抑制常数/ $g \cdot L^{-1}$	K_{im}	0.059	0.086	

1) 动力学参数在 35℃时参数值的基础上根据表达式 $F(t) = e^{\theta(t-t_0)}$ 计算

采用易腐有机物包括干草、果蔬及厨余垃圾等组成模拟生活垃圾,以取自长沙市第二污水厂沉淀池的剩余活性污泥作为接种物,接种污泥(MLVSS)浓度为 $8g \cdot L^{-1}$ 。原料的 C/N 比为 30:1,含水率为 85%。

2.2 方法

2.2.1 实验方法

实验 1 采用间歇式厌氧消化工艺,以 1 500mL 三口烧瓶作为厌氧消化罐,原料体积为 1L。实验原料加入烧瓶后将其密封置于恒温水浴中,温度分别控制在 35℃和 55℃,并做平行实验。每天取样 1 次,每次约 20mL,测定其相关参数,实验周期为 30d。实验过程不对 pH 值进行专门控制。

实验 2 通过本文模型求得实验 1 条件下的最佳 pH 值后,在最佳 pH 值条件下进行间歇厌氧消化实验,方法同实验 1, pH 值通过加碱进行控制。

2.2.2 分析方法

COD: $K_2Cr_2O_4$ 氧化法,水样经 MS-3 型微波消解仪进行消解,再用硫酸亚铁氨滴定^[14]。

VFA: 取水样定容至 200mL 后转入 500mL 蒸馏瓶中,加入体积比 1:1 的硫酸 10mL,以 5mL/min

的速度蒸馏,再用 NaOH 溶液滴定。

pH 值: 采用 PHS-3 型精密 pH 计测定。

碱度: 采用酸碱指示剂滴定法测定。

气体产量: 负压集气法。

甲烷含量: 气相色谱法(Agilent6890 NGC)。

3 结果与讨论

不对 pH 值进行专门控制时,中高温厌氧消化过程 pH 和 VFA 的变化曲线见图 1。由图 1 可以看出,高温过程 pH 和 VFA 的变化比较平缓,随着实验的进行, pH 值逐渐升高,系统比较稳定;但中温过程中,由于第 11d VFA 从 4 000mg/L 左右骤升至 14 000mg/L,造成系统 VFA 的大量累积, pH 值迅速下降。之后通过加碱调节使 pH 值升高,产甲烷菌开始活动, VFA 才逐渐降低。

将实验每日 pH 值代入模型中,可以得出模型对实验过程累计产甲烷量的预测。图 2 3 分别为中、高温实验数据与模型预测值的对比。可以看出,该模型可以基本预测累计产甲烷量的变化趋势,与实验结果拟合得较好。对于中温消化过程,由于 pH 值波动而造成的产气量下降该模型也能较好地预测。

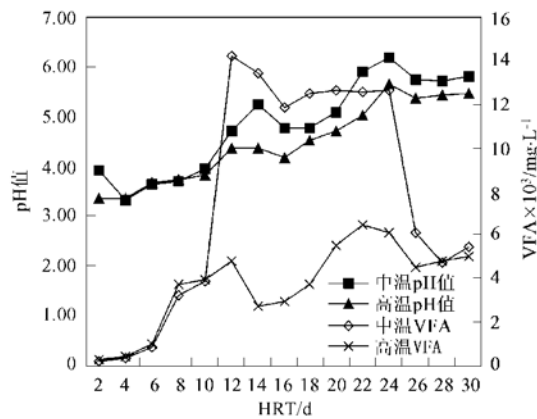


图1 中高温厌氧消化过程 pH 和 VFA 的变化

Fig. 1 Profile of pH and VFA concentration in mesophilic and pyrophilous temperature respectively

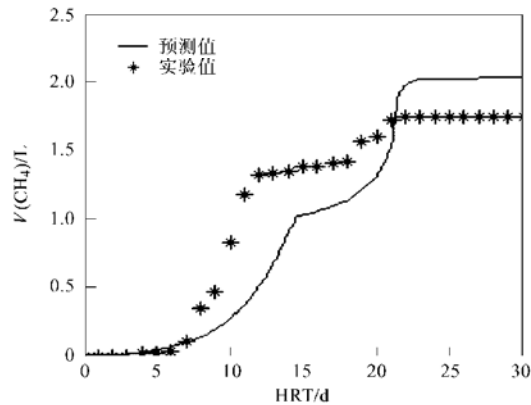


图2 中温条件下累积产甲烷量模型预测值与实验值对比
Fig. 2 Comparison between experimental and prediction of cumulative methane production in mesophilic temperature

将实验 1 的基本参数输入“间歇厌氧消化过程

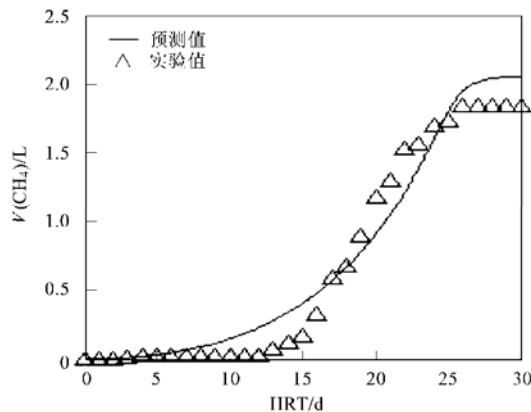


图3 高温条件下累积产甲烷量模型预测值与实验值对比
Fig. 3 Comparison between experimental and prediction of cumulative methane production in pyrophilous temperature

pH 值与产气量最优化”软件,经运算得出实验 1 条件下的最优化 pH 值及对应产气量分别为:中温最佳 pH 值为 7.10,对应产气量为 3.097 4L;高温最佳 pH 值为 7.21,对应产气量为 3.309 0L.在最佳 pH 值条件下重新进行间歇厌氧消化实验,pH 值通过投加碱量控制,实验累计产甲烷量与模型预测值见图 4.

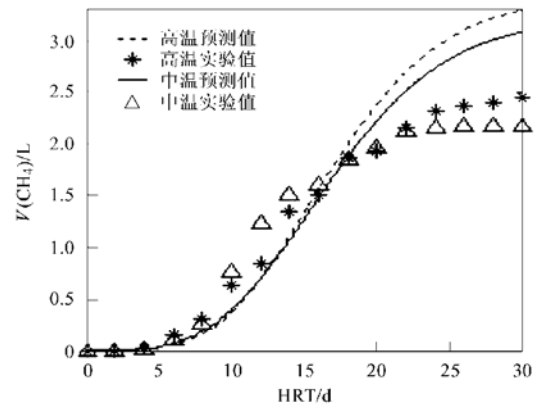


图4 最佳 pH 值条件下累计产甲烷量模型预测值与实验值对比

Fig. 4 Comparison between experimental and prediction of cumulative methane production in optimal pH

由图 4 可以看出,通过调节控制 pH 值后,系统产气比实验 1 稳定,总产气量也有较大提高.由于模型在对厌氧过程进行模拟时假设有机基质完全混合匀速降解,但是实际上各种有机质的降解速率是不同的^[11].在实验前期,一些易降解底物如碳水化合物、蛋白质等被快速降解,因此实测的产气量要比模型预测值高一些.而到了实验后期,只剩下一些纤维素、木质素等难降解有机质,产气速率变得缓慢甚至基本停滞,实测的产气量比预测值低.

通过比较前后 2 组实验的累计产气量变化趋势可以看出,pH 值控制在最佳值时,系统的产气较控制前稳定,总产气量平均提高 20% 左右.

4 结论

利用底物降解和微生物生长动力学建立间歇厌氧消化 pH 值控制模型,运用此模型可根据厌氧消化初始条件预测其最佳 pH 值,进而通过控制厌氧过程的 pH 值使单位质量的有机垃圾达到最大的产气量.通过实验验证了模型的有效性.实验结果表明,该模型对厌氧消化过程的稳定及产气量的提高具有一定作用,在提高城市垃圾转化为生物能源的转化率方面具有实用性.

参考文献:

- [1] Baere L D. Anaerobic digestion of solid waster: state-of-the-art [J]. Water. Sci. Technol., 2000, **41**: 283~ 290.
- [2] Parawira W, Murto M, Zvauya R. Anerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves[J]. Renewable Energy, 2004, **29**: 1811~ 1823.
- [3] 张旭, 王宝贞, 朱宏. 厌氧消化体系的酸碱性及其缓冲能力[J]. 中国环境科学, 1997, **17**(6): 492~ 496.
- [4] 胡纪萃, 周孟津, 左剑恶, 等. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2002. 50~ 52.
- [5] Keshtkar A, Ghaforian H, Abolhand G. Dynamic simulation of cyclic batch anaerobic digestion of cattle manure[J]. Biores. Technol., 2001, **80**: 9~ 17.
- [6] Siegrist H, Vogt D, Garcia-Heras J L, *et al.* Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, **36**: 1113~ 1123.
- [7] 左剑恶, 胡纪萃, 陆正禹, 等. 厌氧消化过程中的酸碱平衡及 pH 控制的研究[J]. 中国沼气, 1998, **16**(1): 3~ 7.
- [8] Moletta R, Verrier D, Albagnac G. Dynamic modeling of anaerobic digestion[J]. Wat. Res., 1986, **20**: 427~ 734.
- [9] Kiely G, Tayfur G, Dolan C. Physical and mathematical modeling of anaerobic digestion of organic wastes [J]. Wat. Res., 1996, **31**: 534~ 540.
- [10] Masse D I, Droste R L. Comprehensive model of anaerobic digestion of swine manure slurry in a sequencing batch reactor [J]. Wat. Res., 2000, **34**: 3087~ 3106.
- [11] 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. 18~ 19.
- [12] 李梦龙. 化学常数简明手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 86~ 88.
- [13] Sun Xuemei, Ke Yihua. Parameter identification of nonlinear system feom small sample of date: an approach of Orthogonal Polynomial approximation differennomialIntern [A]. Confer. Modeling Simulation & Control[C], China, Hefei: 1992.
- [14] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004. 216~ 219.