

木薯酒糟两相和单相厌氧发酵性能比较

刘天天^{1,2}, 毕升阁¹, 惠丰立^{1*}, 王林风², 闫德冉², 王 奇²

(1. 南阳师范学院生命科学与技术学院, 河南 南阳 473061;

2. 河南天冠企业集团有限公司车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000)

摘要: 为了降低木薯酒精厂工程运行成本, 提高副产品木薯酒糟的应用价值, 以木薯酒糟为原料, 采用全混式半连续发酵和沼液回流方式, 研究不同有机负荷[2.3、2.8、3.4、4.0 kg/(m³·d)]条件下中温酸化(37℃)、高温甲烷化(50℃)木薯酒糟两相和高温单相厌氧发酵产沼气特性。结果表明, 木薯酒糟中温酸化-高温甲烷化两相厌氧消化性能高于高温单相厌氧消化性能, 中温酸化-高温甲烷化木薯酒糟两相厌氧发酵的最佳投料负荷为 3.4 kg/(m³·d), 甲烷体积分数在 64%~68%, TS 产气量为 435.42 m³/t, 容积产气率为 1.49 m³/(m³·d)。高温单相厌氧发酵的最佳投料负荷为 2.8 kg/(m³·d), 甲烷体积分数基本在 54%~62%, TS 产气量为 367.5 m³/t, 容积产气率为 1.05 m³/(m³·d)。实际沼气工程运行中, 当有机负荷低于 2.8 kg/(m³·d) 时, 可采用高温单相厌氧发酵工艺; 当有机负荷高于 2.8 kg/(m³·d) 时, 可采用中温酸化-高温甲烷化两相厌氧发酵工艺, 以达到节省成本的目的。

关键词: 木薯酒糟; 厌氧发酵; 两相; 有机负荷; 甲烷产量

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0175-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.040

Comparison of two-phase and single-phase anaerobic fermentation for tapioca distillers' grains

LIU Tian-tian^{1,2}, BI Sheng-ge¹, HUI Feng-li^{1*}, WANG Lin-feng², YAN De-ran², WANG Qi²

(1. School of Life Science and Technology, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China; 2. State Key

Laboratory of Vehicle Biofuel Technology, Henan Tianguan Group Co., Ltd., Nanyang 473000, China)

Abstract: Many of biogas plants in China have run at the lower organic loading rates (OLRs) with inefficient anaerobic fermentation process. In order to solve the problems, the methane formation performances of both the mesophilic (37℃) acidification-thermophilic (50℃) two-phase anaerobic fermentation method and the thermophilic (50℃) single-phase anaerobic fermentation method are studied at different OLRs (2.3, 2.8, 3.4, 4.0 kg/(m³·d)) in a completely stirred tank reactor that is fed semi-continuously with tapioca distillers' grains. The anaerobic fermentation is conducted by the way of recycling biogas slurry. Results show that the two-phase systems exhibits better anaerobic digestion performance than the single-phase system for tapioca distillers' grains. It is found that the optimal OLRs for the two-phase system is 3.4 kg/(m³·d), leading to that the volumetric content of methane is in the range of 64%~68%, TS biogas yield and volumetric biogas yield are 435.42 m³·t⁻¹ and 1.49 m³/(m³·d), respectively. The optimal OLRs for the one-phase system is 2.8 kg/(m³·d), leading to that the volumetric content of methane is in the range of 54%~62%, TS biogas yield and volumetric biogas yield are 367.5 m³·t⁻¹ and 1.05 m³/(m³·d), respectively. In the practical operation at a biogas plant, the thermophilic (50℃) single-phase anaerobic fermentation method can be used when the OLRs is lower than 2.8 kg/(m³·d), otherwise the mesophilic (37℃) acidification-thermophilic (50℃) two-phase anaerobic fermentation method can be used, therefore the cost can be saved.

Key words: tapioca-based distillers' grains; anaerobic fermentation; two-phase; organic loading rate; methane production

我国木薯酒精行业是从 20 世纪 90 年代发展起来的, 就广西年产 5 万 t 规模以上酒精企业已达 10 多家, 木薯酒精行业发展迅速^[1], 然而产生的木薯酒糟易酸化腐败^[2], 造成环境污染。因此, 木薯酒糟的工业化处理成为当前酒精行业亟需解决的一个重大问题。当前木薯酒糟主要用来制作有机肥、饲料、燃料、化工产品和培养食用菌等方面, 而对木薯酒糟厌氧发酵产沼气的研究较少^[3-5]。卜凡等^[6]研究发现, 添加质量分数为 25% 的木薯酒糟可使市政污泥两阶段厌氧发酵氢气产率和甲烷产率分别提高

约 10 倍和 35%, 同时促进了能量热值的产出和有机物的降解; 添加质量分数为 50% 的木薯酒糟, 不仅可使产氢段有机物代谢途径由乙酸型发酵转变为丁酸型发酵, 而且进一步提高体系的产气性能。Schmidt 等^[7]研究了在 3 个不同的反应器系统——连续搅拌釜式反应器、厌氧序批式反应器、固定床反应器中, 随着有机负荷率 (OLRs) 的增加 [1~10 g/(L·d)] 和水力停留时间 (HRT) 的减少 (6~40 d), 木薯酒糟的厌氧消化性能, 研究结果表明, 3 个反应器的厌氧消化性能之间没有显著差异, OLRs 和 HRT 的变化使沼

收稿日期: 2017-12-02; 修回日期: 2018-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31570021)

作者简介: 刘天天 (1989-), 女, 硕士, 助理工程师, 研究方向为生物质能源化; 惠丰立 (1965-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为生物质能源, 通讯联系人, huifl@126.com。

气产量减少了约 25%。当前相关研究主要集中在混合或序批式发酵方式。其中序批式厌氧发酵工艺无法研究有机负荷的影响,并且发酵处于非稳定状态^[8],不利于工业化连续生产,沼气和沼气品质都不太高。另外,混合厌氧发酵工艺对于工业化大量处理木薯酒糟而言,处理量相对较小。

本试验根据木薯酒糟工业化利用的要求,探索不同有机负荷下单相和两相厌氧消化的处理性能,客观评价单相、两相发酵工艺的厌氧消化性能,以得到木薯酒糟厌氧发酵的最佳处理工艺和最佳投料负荷,为木薯酒糟工业化利用提供技术指导。

1 材料和方法

1.1 试验材料

原料木薯酒糟取自河南天冠集团股份公司饲料厂,在 4℃ 冰箱保存,测得其总固体含量(TS)为(30.60±0.06)%,挥发性固体含量(VS)占 TS 的百分比为(88.67±0.42)%,纤维素含量为(23.45±0.92)%,半纤维素含量为(16.58±1.13)%,木质素含量为(22.14±1.24)%,总有机碳含量为(45.24±0.87)%,总氮含量为(2.04±1.15)%。

接种污泥为河南天冠集团沼气的厌氧活性污泥,接种物的 TS 为 6.26%,VS 占 TS 的百分比为(62.84±0.35)%,pH 为 7.52。

1.2 试验装置与方法

单相和两相厌氧发酵的发酵罐总体积为 50 L,装料量为 35 L,夹套水浴锅循环加热,中上部进料,罐底出料,采用 50℃ 高温发酵,搅拌速度为 200 r/min,总固体含量(TS)为 8%,接种量为 30%。每天将放出的发酵液进行固液分离,沼液回流。单相和两相系统每隔 20 d 增加 1 次有机负荷,即每增加 1 次有机负荷前稳定 2~3 个水力停留时间^[9],运行时间从单相和两相系统运行稳定开始计时,具体投料有机负荷见表 1。

表 1 各运行时间段的有机负荷

运行时间/d	0~25	25~45	45~65	65~85
有机负荷水平 OLR/(kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	2.3	2.8	3.4	4.0

1.2.1 单相厌氧反应试验

发酵罐初始 TS 为 2%,初始投料负荷为 1.7 kg/(m³·d)。在 TS 达到 8%之后,每天将放出的发酵液进行固液分离,沼液加入每天新进的物料重回发酵罐,沼渣回收利用作有机肥,产甲烷反应器的工艺流程见图 1。

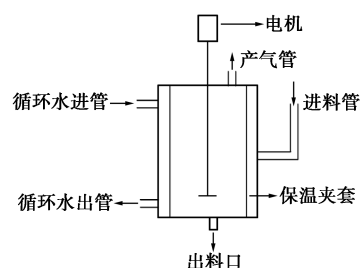


图 1 产甲烷反应器工艺流程

1.2.2 两相厌氧反应试验

两相厌氧反应器发酵罐的启动方式同单相厌氧反应器,在发酵罐的 TS 达到 8%,维持一段时间,发酵罐系统稳定后,再启动水解罐,两相厌氧反应器的水解罐的工艺流程见图 2,水解罐的工作体系为 3.5 L,水解温度为 37℃,TS 为 10%,通风电磁阀控制水解罐的曝气时间,设置通 5 min,停 10 min,风的流速为 0.3~1.0 m³/h。启动水解罐后,每天先从发酵罐排出 3.5 L 发酵液,再从水解罐取 3.5 L 水解液加入到发酵罐中,发酵液固液分离,再加入木薯酒糟混合均匀进入水解罐,每天平均分为 4 次投料。

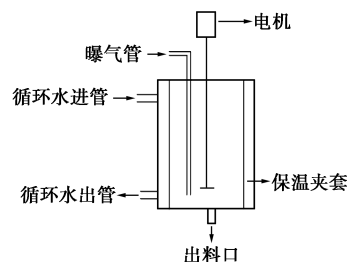


图 2 产酸相反应器工艺流程

1.3 检测项目及检测方法

系统稳定后,定时检测系统的产气量、沼气组分、pH、挥发性脂肪酸含量(VFAs)、氨氮含量(NH₄⁺-N)。

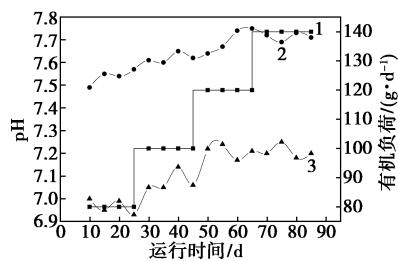
TS 和 VS 测定参照标准方法^[10];VFAs 的测定采用滴定分析法^[11];NH₄⁺-N 含量测定采用中和滴定分析法;pH 测定采用直读式精密 pH 计;产气量利用气体流量计测定;气体成分的测定采用便携式沼气分析仪 GA5000;温度由装置自动控制。有机碳含量采用重铬酸钾氧化-外加热法^[12];总氮采用凯氏定氮法^[13];用 NREL 法^[14]测定木薯酒糟中纤维素、半纤维素、木质素的含量。

2 试验结果

2.1 pH 随有机负荷的变化

从图 3 可以看出,单相厌氧系统的 pH 稳定在 6.9~7.3,两相厌氧系统发酵罐的 pH 稳定在 7.4~

7.8,说明单相和两相厌氧系统的稳定性能都比较好,但两相比单相系统有更好的消化能力。原因是两相系统的水解罐可以通过控制通气量、曝气时间、转速等使发酵性细菌处于最佳生长环境,故发酵性细菌活性比单相厌氧反应器更高,有利于可溶性蛋白质分解生成氨氮,并在水中解离为 NH_4^+ 和 OH^- ,使两相系统的 pH 高于单相系统。随着有机负荷的增加,pH 呈先上升后稳定的趋势,原因可能是随着有机负荷的提高,产甲烷菌被定向驯化以适应更高的有机负荷,活性更高,能充分消化产酸相的小分子物质,使发酵罐的 pH 升高,但是木薯酒糟的 C/N 比在 (20~25):1,是微生物生长的最佳 C/N,可以避免发酵罐酸化,维持稳定的 pH 范围。

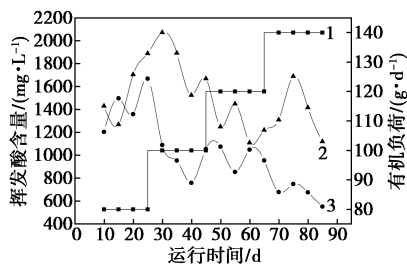


1—有机负荷;2—单相厌氧发酵;3—两相厌氧发酵

图3 单相和两相厌氧发酵 pH 随有机负荷的变化

2.2 VFAs 随有机负荷的变化

单相厌氧反应的挥发酸在 1 110~1 273 mg/L,两相厌氧反应系统发酵罐的挥发酸含量在 553~1 670 mg/L,见图 4,单相和两相反应都较彻底,但单相厌氧反应的挥发酸含量总体比两相厌氧反应系统发酵罐的高,说明两相比单相反应器的甲烷化效率高。第 10~25 d,有机负荷较低时,挥发酸含量呈增高趋势,是因为甲烷菌活性较低。当有机负荷继续提高时,挥发酸含量基本都呈降低趋势,表明甲烷菌活性增强,因为微生物能够驯化,以满足生存环境^[15]。当投料负荷增加到 $4.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,VFAs 含量先增长后降低, $4.0 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的投料负荷基



1—有机负荷;2—两相厌氧发酵;3—单相厌氧发酵

图4 单相和两相厌氧发酵 VFA 随有机负荷的变化

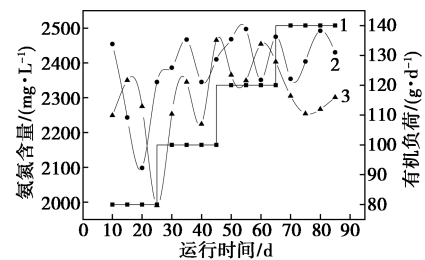
本达到甲烷菌最大挥发酸的承受量,甲烷菌群又经过一段时间的驯化活性继续提高,消化能力提升,挥发酸含量整体下降。由表 2 可得有机负荷与产酸类型无关,木薯酒糟两相厌氧反应器产酸相的产酸类型为乙酸丙酸型。

表2 不同有机负荷下两相反应器水解罐的挥发酸组分

运行时间/d	20	40	60	80
甲酸/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.049	0	0	0
乙酸/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	4.79	4.44	4.2	4.28
丙酸/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	2.22	1.86	1.33	1.69
丁酸/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1.21	1.02	0.8	0.51
乙酸和丙酸占比/%	85	86	87	92

2.3 氨氮含量随有机负荷的变化

从图 5 可以看出,单相和两相厌氧反应发酵罐的氨氮含量比较稳定,基本在 2 000~2 500 mg/L,处于菌群正常生长范围,但两相厌氧反应发酵罐中的氨氮含量略高于单相。就木薯酒糟厌氧发酵而言,单相和两相厌氧工艺在氨氮抑制效应上没有太大区别。

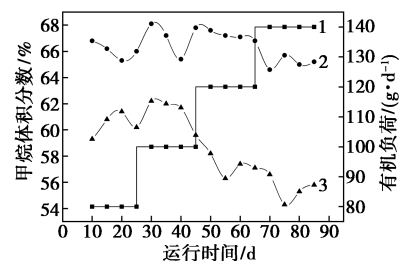


1—有机负荷;2—单相厌氧发酵;3—两相厌氧发酵

图5 单相和两相厌氧反应器氨氮含量随有机负荷的变化

2.4 甲烷体积分数随有机负荷的变化

从图 6 可以看出,单相和两相厌氧反应甲烷体积分数随着有机负荷的增加略有下降,且单相甲烷体积分数下降幅度大于两相,表明两相厌氧反应器比单相厌氧反应器能承受更高的有机负荷。相同有



1—有机负荷;2—单相厌氧发酵;3—两相厌氧发酵

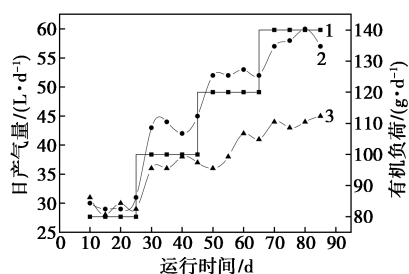
图6 单相和两相厌氧发酵甲烷体积分数随有机负荷的变化

机负荷下,两相甲烷体积分数大于单相,表明两相厌氧消化反应器甲烷菌活性更好,产甲烷能力强。

厌氧发酵产甲烷是微生物新陈代谢的过程,在原料和环境适宜时,微生物新陈代谢系统越稳定,产生的沼气越多,沼气的甲烷浓度越高,沼气质量越高,热值越高。木薯酒糟单相厌氧发酵的甲烷体积分数基本在 54%~62%,两相厌氧发酵的甲烷体积分数在 64%~68%,甲烷体积分数受有机负荷影响不大。与单相发酵比,木薯酒糟两相厌氧发酵甲烷含量更高,沼气市场价值更高,与付善飞等^[16]木薯酒糟厌氧发酵的甲烷含量相比有所提高。

2.5 日产气量随有机负荷的变化

单相和两相厌氧反应器产气量随有机负荷的变化见图 7;两相和单相厌氧消化产气性能比较见表 3。



1—有机负荷;2—单相厌氧发酵;3—两相厌氧发酵

图 7 单相和两相厌氧反应器产气量随有机负荷的变化

表 3 两相和单相厌氧消化产气性能比较

有机负荷/ (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	容积产气率/ (m ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)		TS 产气量/ (m ³ ·t ⁻¹)	
	单相	两相	单相	两相
2.3	0.84	0.83	368.75	362.50
2.8	1.05	1.24	367.50	435.00
3.4	1.12	1.49	327.08	435.42
4.0	1.25	1.66	314.29	414.29

从图 7 的整体趋势看,当有机负荷较小时,单相和两相厌氧反应的产气性能几乎没有差别;当有机负荷逐渐增加,两相厌氧反应的产气性能的优势体现更为突出,因为两相厌氧反应器的甲烷相比单相更有利于甲烷菌的生长繁殖,两相体系单位质量的产甲烷菌活性较大,产气量较大。表明在低负荷条件下,单相和两相的厌氧消化效果不相上下,在较高有机负荷下,两相厌氧消化的效果会高于单相厌氧反应。

从表 3 可知,随着有机负荷的增加,单相和两相反应的容积负荷率都呈上升趋势,但上升速度先快后慢。单相 TS 产气量先略微降低后快速下降,两相

TS 产气量先升后降,从最大限度利用反应容器和最大程度原料甲烷化,综合考虑产气量和产甲烷浓度,得出单相和两相厌氧反应的最佳有机负荷分别为 2.8、3.4 kg/(m³·d),两相 TS 产气量可达到 435.42 m³/t,比付善飞等^[16]的研究成果 TS 产气量高 3 倍,可能因为一方面不同木薯酒精厂生产木薯酒精的工艺和技术略有差异,使副产品木薯酒糟的成分存在差异,另一方面两相厌氧发酵工艺与批式发酵工艺相比更具优越性。

3 结论

中温酸化-高温甲烷化木薯酒糟两相厌氧反应系统比高温单相厌氧反应系统具有更好的消化能力。有机负荷与产酸类型无关,木薯酒糟的两相厌氧反应产酸类型为乙酸丙酸型。随着有机负荷的增加,单相厌氧反应系统的 TS 产气量先缓慢下降后快速下降,甲烷体积分数先稳定后下降;两相厌氧反应系统 TS 产气量先升后降,甲烷体积分数变化不明显。总体上,两相厌氧反应的甲烷浓度大于单相厌氧反应的甲烷浓度,且甲烷体积分数受有机负荷影响不大。

实际生产中,综合考虑木薯酒精厂的经济效益,当有机负荷低于 2.8 kg/(m³·d)时,采用高温单相厌氧发酵工艺;当有机负荷高于 2.8 kg/(m³·d)时,采用中温酸化-高温甲烷化两相厌氧发酵工艺。

参考文献

- [1] 韦悦.木薯酒精生产工艺控制简述[J].建材与装饰,2016,(32):168-169.
- [2] Ubalua A O.Cassava wastes:Treatment options and value addition alternatives[J].African Journal of Biotechnology,2007,(6):2065-2073.
- [3] Weber B,Stadlbauer E A.Sustainable paths for managing solid and liquid waste from distilleries and breweries[J].Journal of Cleaner Production,2017,149:38-48.
- [4] Bu F,Hu X,Xie L,et al.Cassava stillage and its anaerobic fermentation liquid as external carbon sources in biological nutrient removal[J].Journal of Zhejiang University Science b,2015,16(4):304-16.
- [5] Wood B M,Jader L R,Schendel F J,et al.Industrial symbiosis: Corn ethanol fermentation, hydrothermal carbonization, and anaerobic digestion[J].Biotechnology & Bioengineering,2013,110(10):2624-2632.
- [6] 卜凡,谢丽,王雯,等.添加木薯酒糟对市政污泥厌氧发酵产氢产甲烷的影响[J].中国给水排水,2016,(11):40-45.
- [7] Schmidt T,Pröter J,Scholwin F,et al.Anaerobic digestion of grain stillage at high organic loading rates in three different reactor systems[J].Biomass & Bioenergy,2013,55(8):285-290.

(下转第 180 页)

1.2 实验方法

1.2.1 实验设备

研究采用的电化学-化学复合氧化集成装置主要由微电解、两级复合氧化、膜生物反应器等单元构成,可实现污水中难降解有机物高效去除等功能,基本流程如图 1 所示。

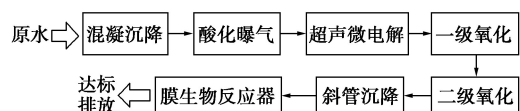


图 1 电化学-化学复合氧化试验装置流程

1.2.2 实验过程

将丙烯腈污水沿处理流程经混絮凝、微电解、二级化学氧化、膜生物反应器等单元处理后,分别对各单元的进出水水质进行检测,确定各类污染物的降解效率和去除规律。

2 实验结果与讨论

2.1 各单元沿程水质分析

对各处理单元进出水中 COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 2 项水质指标进行跟踪监测,结果如表 2 所示。

表 2 各单元进出水水质情况 mg/L

水质指标	进水	微电解出水	一级氧化出水	二级氧化出水	斜管沉降出水
COD	1850~	950~	265~	201~	30~
	2170	1310	352	223	62
$\text{NH}_3\text{-N}$	19.5~	15.6~	65.1~	2.5~	2.3~
	24.0	20.4	78.6	5.4	4.5

由表 2 可知,COD 沿处理流程逐步降低,其中超声微电解和一级氧化单元是 COD 去除的重点工艺段,COD 去除率分别可达 44%、73%; $\text{NH}_3\text{-N}$ 则呈

现先升高后降低的趋势,分析是因为在一级氧化单元部分有机 N 转化成无机 N,后在二级氧化单元氧化去除。

2.2 有机物降解过程分析

2.2.1 官能团滴定分析

为研究丙烯腈污水中有机污染物的降解过程,采用自动滴定的方式对其进行分析,将污水水样调至酸性后,利用自动电位滴定仪滴加碱液,则污水中的酰氨基和羧基均会与碱反应,从而测得污染物含有的酰氨基和羧基的含量,如表 3 所示。

表 3 主要工艺出水中酰胺和羧基含量 mg/L

水质指标	总进水	酸化曝气进水	酸化曝气出水	铁炭微电解出水	一级氧化出水	斜板沉淀出水	总出水
酰胺和羧基含量	79.6	137.2	120.4	39.2	32.1	5.8	7.3

由表 3 可知,原水经酸化曝气后,酰胺类物质含量显著增加,分析是因为丙烯腈类等水溶性较低的有机物在硫酸的作用下水解生成丙烯酰胺。随着后续处理工艺,酰胺或羧基的含量逐渐降低。经分析,发现酰胺或羧基的含量与 TOC 呈现较好的线性关系, $R^2=0.96$,见图 2,说明酰胺或羧基的 C=O 官能团是构成 TOC 的重要组成部分。

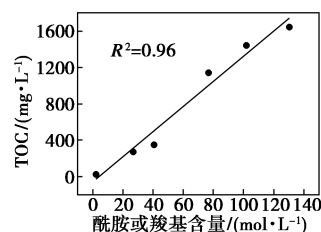


图 2 酰胺或羧基含量与 TOC 之间的关系

(上接第 178 页)

[8] 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.

[9] 林长松,袁旭峰,王小芬,等.固定床厌氧反应器处理高浓度糖蜜废水[J].农业工程学报,2009,25(7):195-200.

[10] 徐双锁,刘爱民,蔡欣,等.稻秸与蓝藻混合厌氧发酵产沼气试验研究[J].安徽师范大学学报:自科版,2011,34(3):260-264.

[11] Rieger C, Weiland P. Prozessstörungen frühzeitig erkennen [J]. Biogas Journal,2006,(4):18-20.

[12] 中华人民共和国农业部.NY 525—2002.有机肥料[S].

[13] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社,2000:39-69.

[14] 刘天天,王林风,闫德冉,等.木质纤维素汽爆料含量测定的条件优化[J].现代化工,2016,36(3):191-194.

[15] Chen Y, Cheng J J, Creamer K S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4044-4064.

[16] 付善飞,许晓晖,师晓爽,等.酒糟沼气化利用的基础研发[J].化工学报,2014,(5):1913-1919.■