

生物质厌氧发酵动力学模型分析

林 峰,李传统

(南京师范大学能源与机械工程学院,江苏 南京 210042)

[摘要] 生物质厌氧发酵的主要目的是制备沼气,实现生物质能源化和资源化的利用. 由于厌氧发酵过程的影响因素很多,为预估沼气成分的变化和产气规律,可根据厌氧发酵过程的生化反应动力学理论,建立生物质厌氧发酵动力学模型,并对生物质厌氧发酵过程进行数值模拟,指导生物质厌氧发酵系统的设计和运行.

[关键词] 厌氧发酵,动力学模型,沼气,降解

[中图分类号]TK6 [文献标志码]A [文章编号]1672-1292(2013)03-0057-05

Analysis of the Kinetic Model of Biomass Anaerobic Fermentation

Lin Feng, Li Chuantong

(School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract: The anaerobic fermentation of biomass mainly aims to prepare mash gas so as to realize the energy and resource utilization of the biomass. Due to many influence factors of the anaerobic fermentation process, a biomass anaerobic fermentation kinetic model can be established according to the biochemical reaction kinetic theory for the anaerobic fermentation process in order to predict the change and gas yield rule of the mash gas ingredients, and numerical simulations are made for the anaerobic fermentation of the biomass so as to provide guidelines for the design and operation of the biomass anaerobic fermentation system.

Key words: anaerobic fermentation, kinetic model, biogas, degradation

1977年, Hill等人^[1]首先提出生物质厌氧发酵的简单动力学模型, 生物质厌氧发酵动力学模型的发展越来越受到人们的重视. 特别是近年来生物质厌氧发酵装置的规模越来越大, 厌氧发酵工程项目的需求促进了动力学模型的研究、动力学模型的数值模拟和工程应用. 2002年, Batstone等人^[2]提出了首个具有实际工程应用价值的厌氧发酵动力学模型. 近年来, 具有实用价值的不同形式的厌氧发酵动力学模型越来越多^[3-6], 这些动力学模型的出现, 推动了厌氧发酵过程数值模拟的研究. 随着人们对厌氧发酵过程的深入了解、大型厌氧沼气化系统自动化控制程度和运行参数控制要求的进一步提高, 新的厌氧发酵动力学理论模型将会不断提出, 从而进一步揭示厌氧发酵过程的机理, 为大型厌氧发酵装置的设计和运行提供理论和技术支持.

本文在对不同类型的厌氧发酵动力学模型的研究和应用情况进行分析后, 认为如下两个模型可用于农作物秸秆厌氧发酵制备沼气过程的数值模拟.

1 厌氧发酵反应动力学模型一

厌氧发酵是有机质降解转化成沼气的生化过程, 可简化为固态有机质可降解原料通过降解生化反应转化成气体的过程, 可用下述方程式来表示:

$$\rho_{s,g,i} = k_L a (S_{s,i} - K_{H,i} M P_{g,i}), \tag{1}$$

式中, $\rho_{s,g,i}$ 为比转化率, $\text{mmol}/(\text{kg}\cdot\text{d})$; $P_{g,i}$ 为 i 组分的分压力, $\times 10^{-1} \text{ MPa}$; $S_{s,i}$ 为固体中组分 i 的浓度, mmol/kg ; $k_L a$ 为总传质系数, d^{-1} ; $K_{H,i}$ 为 i 组分的 Henry 系数, $\text{mmol}/(\text{L}\cdot 10^{-1} \text{ MPa})$; M 为水分质量分数, %.

收稿日期: 2013-04-23.
通讯联系人: 李传统, 教授, 研究方向: 新能源与可再生能源、固体废物的管理与处理. E-mail: lict2003@hotmail.com

其中, $P_{g,i}$ 表达式为:

$$P_{g,i} = \frac{n_{i,g}RT}{V_g} = G_i \frac{M_z}{V_g} RT = G_i RT \frac{V_z}{V_g} a, \tag{2}$$

式中, $n_{i,g}$ 为 i 组分气体的物质的量; R 为 i 组分气体常数, $R=8.314\times10^{-3} \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mmol})$; T 为气体的温度, K ; G_i 为 i 组份气体的浓度, mmol/kg ; a 为发酵液密度, kg/L , 可取值为 $1.1 \text{ kg}/\text{L}$; V_z 为发酵液的体积, L ; V_g 为气体总体积, L .

由于 $V_z+V_g=V_{\text{总}}$, 令 $\varepsilon_g=V_g/V_{\text{总}}$, 通常取值为 0.71 . 将 ε_g 代入式(2)可得:

$$P_{g,i} = G_i RT \frac{1-\varepsilon_g}{\varepsilon_g} a. \tag{3}$$

将式(3)代入式(1)中, 得出:

$$\rho_{s-g,i} = k_L a \left[S_{l,i} - K_{H,i} G_i RT \left(\frac{1-\varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right) a M \right]. \tag{4}$$

沼气的产量可通过下式得出:

$$q_g = k_p (P_g - P_{\text{atm}}), \tag{5}$$

式中, k_p 为管道阻力系数, $\text{L}/(\text{d}\cdot10^{-1} \text{ MPa})$; q_g 为沼气的日产量, L/d ; P_g 为沼气总压力(甲烷、二氧化碳、氢气等气体的分压力之和), $\times10^{-1} \text{ MPa}$; P_{atm} 为当地大气压, $\times10^{-1} \text{ MPa}$. 其中, k_p 设定值较大, 为了在气体超压时迅速从反应器中排出.

有机质又可分为可降解有机质和惰性有机质. 通常可通过总化学需氧量(TCOD)来表示有机质含量, 表达式如下:

$$\text{TCOD} = S_1 + X_1 + S_B + X_B, \tag{6}$$

式中, S_1 为可溶解惰性物质, $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{kg}$; X_1 为不可溶惰性物质, $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{kg}$; S_B 为可降解的可溶性物质, $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{kg}$; X_B 为可降解的不可溶性物质, $\text{mg}_{\text{COD}}/\text{kg}$.

只有可降解的可溶性物质(S_B)和固体物料中可降解物(X_B)通过降解生化反应产生沼气. X_B 进行反应后可转化为 S_B , S_B 或由 X_B 经过进一步降解可产生为甲烷、可溶性代谢产物和不溶性产物. 上一阶段有机物不能全部转化为下一阶段的产物, 因此用产率系数(yield coefficient)来反映每个阶段的转化率. 可降解有机质经过一系列生化反应生成甲烷的流程, 如图 1 所示.

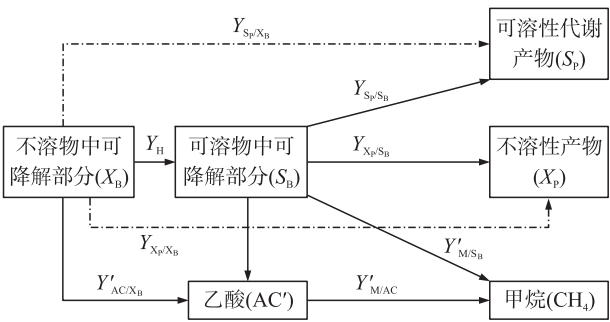


图 1 可降解有机质的生化反应流程

Fig. 1 The biochemical process of soluble biodegradable degradation

水解阶段与酸化阶段、醋酸化阶段及甲烷化阶段相比, 水解过程通常比较缓慢, 该过程是通过微生物对有机物进行体外酶解, 把不溶于水的固体有机物 X_B 水解成可溶于水的物质, 形成一定浓度的可溶性有机物 S_B ; 经过水解反应后, 溶于水中可降解的有机质 S_B 再进一步降解, 分解生成可溶性代谢产物 S_P 、不可溶产物 X_P 和沼气 CH_4 .

在水解阶段, X_B 的水解速率 ρ_{X_B} 可由下式表示:

$$\frac{dX_B}{dt} = -\rho_{X_B}. \tag{7}$$

可溶性降解物在产酸阶段, 通过产酸菌将有机质分解成低分子的挥发性脂肪酸、醇类、醛类和自由状态的氨等. 挥发性脂肪酸包括: 乙酸、丁酸、丙酸、戊酸等, 乙酸和丁酸占总挥发性脂肪酸的 90% 以上. 因此, 对于丙酸、戊酸可忽略不计.

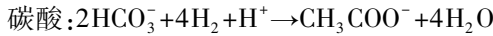
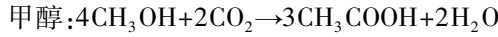
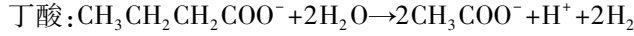
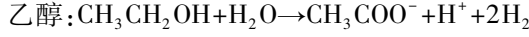
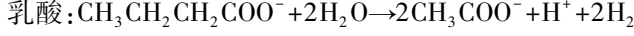
乙酸和丁酸的产酸速率由下式表示:

$$\frac{dS_{\text{pro}}}{dt} = \eta_{1,\text{pro}} \rho_{X_B} - \rho_{S_{\text{pro}}}, \tag{8}$$

$$\frac{dS_{AC}}{dt} = \eta_{1,AC}\rho_{XB} + \eta_{2,AC}\rho_{S_{pro}} - \rho_{S_{AC}}, \quad (9)$$

式(8)和式(9)中, S_{pro} 为丙酸总量, mg_{COD}/kg ; S_{AC} 为乙酸总量, mg_{COD}/kg ; $\eta_{1,i}$ 为溶解降解物中 i 组份的化学计量系数; $\eta_{2,i}$ 为丙酸中 i 组份的化学计量系数。

产酸阶段所生成的各种脂肪酸、醇类、醛类在产乙酸菌的作用下分解成乙酸, 沼气中的甲烷基本上都是由乙酸分解产生的, 产乙酸的反应如下^[7]:



酸化阶段是在厌氧条件下, 经过多种微生物的协同作用, 将原料中的碳水化合物、蛋白质、脂肪等分解成小分子化合物, 同时产生 CO_2 和 H_2 , 这些都是合成甲烷的基质。分解过程中, 一些有机质、丙酸或乙酸不能完全分解产生 CO_2 和 H_2 , 其剩余的量可用下式表示:

$$\frac{dS_{H_2}}{dt} = \eta_{1,H_2}\rho_{XB} + \eta_{2,H_2}\rho_{S_{pro}} - \rho_{S_{H_2}} - \rho_{Lg,H_2}, \quad (10)$$

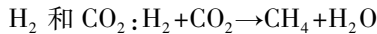
$$\frac{dS_{CO_2}}{dt} = \eta_{1,CO_2}\rho_{XB} + \frac{1}{112}\eta_{2,CO_2}\rho_{S_{pro}} + \frac{1}{64}\rho_{S_{AC}} - \frac{1}{32}\rho_{S_{H_2}} - \rho_{Lg,CO_2}, \quad (11)$$

式(10)和式(11)中, S_{H_2} 为溶解的氢气量, mg_{COD}/kg ; S_{CO_2} 为溶解的二氧化碳量, mg_{COD}/kg ; ρ_{Lg,H_2} 为料液降解成氢气的速率, $mg_{COD}/kg \cdot d$; ρ_{Lg,CO_2} 为料液降解成二氧化碳的速率, $mg_{COD}/kg \cdot d$ 。

乙酸、丙酸的生成成为产甲烷菌提供了原料。乙酸、丙酸分解生成的甲烷由 3 种不同形式的甲烷菌群所控制: (1) 乙酸盐型甲烷菌, 通过分解乙酸产生甲烷; (2) 氢营养型甲烷菌, 通过结合氢气和二氧化碳产生甲烷; (3) 甲基营养型甲烷菌, 通过分解甲基菌群产生甲烷。

在产甲烷阶段中, 乙酸盐型甲烷菌产甲烷量最多, 约为甲烷总量的 70%, 氢营养型产甲烷菌的产甲烷占总甲烷量的 30%。生成的甲烷一方面由水解阶段产生的乙酸, 通过乙酸型甲烷菌直接转换成甲烷。另一方面由可溶性降解物 S_B 的一部分通过乙酸型甲烷菌转换为乙酸后, 再降解成甲烷。还有一部分通过氢营养型甲烷菌结合氢气和二氧化碳, 生成甲烷。

乙酸的分解、氢气与二氧化碳合成生成甲烷的反应式为^[7]:



甲烷、氢气和二氧化碳的产量为:

$$\frac{dG_{CH_4}}{dt} = \rho_{Lg,CH_4} - \frac{G_{CH_4}q_g}{V_{总}}, \quad (12)$$

$$\frac{dG_{H_2}}{dt} = \rho_{Lg,H_2} - \frac{G_{H_2}q_g}{V_{总}}, \quad (13)$$

$$\frac{dG_{CO_2}}{dt} = \rho_{Lg,CO_2} - \frac{G_{CO_2}q_g}{V_{总}}, \quad (14)$$

式(14)中, $V_{总}$ 为反应器中总气体体积, L; G_i 为 i 组分气体浓度, $mmol/kg$; q_g 为排出的气流量, L/d ; $\rho_{Lg,i}$ 为各组份的液气转换率, $mg_{COD}/(kg \cdot d)$ 。

乙酸的分解还是 CO_2 和 H_2 的合成形成的甲烷, 都不能完全分解或合成, 其剩余量可用下式表示:

$$\frac{dS_{CH_4}}{dt} = \rho_{S_{AC}} + \rho_{S_{H_2}} - \rho_{Lg,CH_4} \quad (15)$$

式中, S_{CH_4} 为溶解的甲烷量, mg_{COD}/kg ; ρ_{Lg,CH_4} 为液体转换为甲烷的速率, $mg_{COD}/kg \cdot d$ 。

当上述式(8)~式(11)、式(15)中的乙酸和丙酸的生成量与*i* 组份气体的溶解量达到酸碱平衡时,可单独用 H⁺ 的等式作为动态 pH 的计算值,其相应的计算式为:

$$S_{H^+}+S_{ions}-\frac{K_{a_CO_2}S_{IC}}{M(K_{a_CO_2}+S_{H^+})}-\frac{K_{a_AC}S_{AC}}{64M(K_{a_AC}+S_{H^+})}-\frac{K_{a_pro}S_{pro}}{112M(K_{a_pro}+S_{H^+})}-\frac{K_W}{S_{H^+}}=0,$$

(16)

式中,*S*_{H⁺} 为 H⁺ 的浓度,mg_{COD}/kg;*K*_W 为水中的离子量,mg_{COD}/kg;*M* 为水分,%;*S*_{ions} 为离子浓度,mg_{COD}/kg;*K*_{a*i*} 为各组份酸碱平衡常数.

2 厌氧发酵反应动力学模型二

对于厌氧发酵的工程应用中,发酵过程中难以测量中间产物(主要为乙酸)的浓度,可通过发酵后的产物(*X_p*、*S_p*)来估算甲烷的产量;同时可使用化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)和挥发性悬浮固体物(VSS)等参数,使发酵过程更简化.对于厌氧发酵的工业应用,以图 1 为基础,对发酵过程进行相应简化,则如图 2 所示.

与图 1 相比,图 2 省略了中间产物乙酸的表示,不溶物中的可降解物 *X_B*,由醋酸型甲烷菌直接作用产生甲烷,可溶物中可降解物 *S_B* 分别由醋酸型甲烷菌和氢营养型甲烷菌产生甲烷.发酵阶段的产率系数,依次由图 1 中的 *Y'_{AC/X_B}* *Y'_{M/AC}* 变为图 2 中的 *Y'_{M1}*,图 1 中的 *Y'_{AC/S_B}* *Y'_{M/AC}* + *Y'_{M/S_B}* 变为图 2 中的 *Y'_{M2}*.

为便于了解原料与产物(*X_B*、*S_B*、*X_p*、*S_p*)之间的动态质量平衡关系,用表 1 给出的产率系数(*Y_H*、*Y_{X_p/S_B}*、*Y_{S_p/S_B}*),可得出如下各式:

$$\frac{dX_B}{dt}=-k_1^{app}X_B=-k_1X_PX_B,$$

(17)

$$\frac{dS_B}{dt}=Y_Hk_1^{app}X_B-k_2^{app}S_B=Y_Hk_1X_PX_B-k_2X_PS_B,$$

(18)

$$\frac{dX_P}{dt}=Y_{X_P/S_B}k_2^{app}S_B=Y_{X_P/S_B}k_2X_PS_B,$$

(19)

$$\frac{dS_P}{dt}=Y_{S_P/S_B}k_2^{app}S_B=Y_{S_P/S_B}k_2X_PS_B,$$

(20)

上述各式中,*k*₁ 为 *X_B* 降解率的比动力学常数,kg/mg_{COD}·d;*k*₂ 为 *S_B* 降解率的比动力学常数,kg/mg_{COD}·d;*k*₁^{app},为 *X_B* 降解率的表现一阶动力学常数,d⁻¹; *k*₂^{app},为 *S_B* 降解率的表现一阶动力学常数,d⁻¹. 其中,不溶性产物量 *X_p* 可将一阶常数 *k*₁^{app},表示成 *k*₁*X_p*.

表 1 发酵工艺的产率系数

Table 1 The yield coefficient of fermentation process

发酵工艺	组分						反应速率
	<i>X_B</i> /(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	<i>S_B</i> /(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	<i>X_P</i> /(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	<i>S_P</i> /(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	<i>AC</i> '/(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	<i>M</i> '/(mg _{COD} ·kg ⁻¹)	
不可溶的降解物料	-1	<i>Y_H</i>	—	—	<i>Y'_{AC/X_B}</i>	—	<i>k</i> ₁ <i>X_PX_B</i>
可溶降解物料	—	-1	<i>Y_{X_P/S_B}</i>	<i>Y_{S_P/S_B}</i>	<i>Y'_{AC/X_B}</i>	<i>Y'_{M/S_B}</i>	<i>k</i> ₂ <i>X_PS_B</i>
乙酸分解产甲烷	—	—	—	—	-1	<i>Y'_{M/AC}</i>	<i>k_MX_PAC</i> '

图 2 中,甲烷由乙酸和可溶性物料的降解产生,因此可通过两者与甲烷产量的质量平衡来计算甲烷产量,其公式为:

$$\frac{1}{V}\frac{dG_{CH_4}}{dt}=Y_{M/AC}k_{CH_4}X_PAC^-+Y_{M/S_B}k_2X_PS_B,$$

(21)

式中,*AC*⁻ 为乙酸的量,mg_{COD}/kg;*V* 为反应器体积,L;*G*_{CH₄} 为甲烷浓度,mmol/kg.

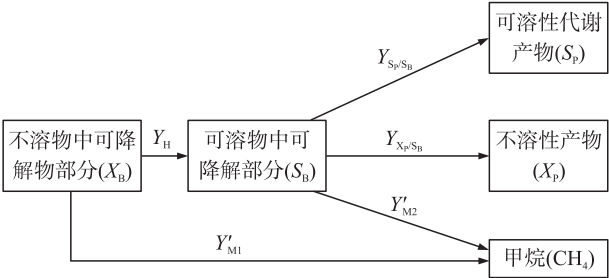


图 2 可降解有机质的生化反应简化流程

Fig.2 The simplified biochemical process of soluble biodegradable degradation

发酵阶段的产率系数,依次由图 1 中的 *Y'_{AC/X_B}* *Y'_{M/AC}* 变为图 2 中的 *Y'_{M1}*,图 1 中的 *Y'_{AC/S_B}* *Y'_{M/AC}* + *Y'_{M/S_B}* 变为图 2 中的 *Y'_{M2}*.

对式(21)等式两边求导,可得:

$$\frac{dG'_{CH_4}}{dt} = Y'_{M/AC} k_M X_P AC' + Y'_{M/S_B} k_2 X_P S_B, \quad (22)$$

式中, G'_{CH_4} 为单位发酵体积中的化学需氧量所生成的甲烷浓度, mmol/L. 由于乙酸分解生成甲烷的速率比乙酸生成的速率要快, 因此, 假定生成的乙酸立即被分解成甲烷, 由此可得出下式:

$$k_M X_P AC' = Y'_{AC/X_B} k_1 X_P S_B + Y'_{AC/X_B} k_2 X_P S_B. \quad (23)$$

将式(23)代入式(22), 可得:

$$\begin{aligned} \frac{dG'_{CH_4}}{dt} &= Y'_{M/AC} (Y'_{AC/X_B} k_1 X_P X_B + Y'_{AC/S_B} k_2 X_P X_B) + Y'_{M/S_B} k_2 X_P S_B = \\ &Y'_{M/AC} Y'_{AC/X_B} k_1 X_P X_B + (Y'_{AC/S_B} Y'_{M/AC} + Y'_{M/S_B}) k_2 X_P X_B = Y'_{M_1} k_1 X_P X_B + Y'_{M_2} k_2 X_P S_B, \end{aligned} \quad (24)$$

式中, Y'_{M_1} 为用乙酸型甲烷菌对发酵原料降解得到的甲烷产率系数, $Y'_{M_1} = Y'_{AC/X_B} Y'_{M/AC}$; Y'_{M_2} 为乙酸型甲烷菌和氢营养型甲烷菌对可溶性物质降解得到的甲烷产率系数, $Y'_{M_2} = Y'_{AC/S_B} Y'_{M/AC} + Y'_{M/S_B}$.

3 结语

对于本文提出的两个生物质厌氧发酵动力学模型, 结合农作物厌氧发酵工程的实际情况, 确定相应的厌氧发酵过程的初始条件和边界条件, 进行数值模拟. 在农作物秸秆厌氧发酵过程的数值模拟过程中, 两个厌氧发酵动力学模型的数值模拟结果能否满足实际工程需要, 要用工程的实际运行数据来验证. 不论上述两个动力学模型的数值模拟结果的实际精度如何, 但对农作物秸秆厌氧发酵过程都具有定性的指导作用.

[参考文献] (References)

- [1] Hill D T, Barth C. A dynamical model for simulation of animal waste digestion [J]. Journal of Water Pollution Control Association, 1977, 10: 2 139-2 143.
- [2] Batstone D J. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) [M]. London: IWA Publishing, 2002.
- [3] Andres Donoso Bravo, Johan Mailier, Cristina Martin, et al. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review [J]. Water Research, 2011, 45: 5 347-5 364.
- [4] Bollon J, Le-hyarc R, Benbelkacem H, et al. Development of a kinetic model for anaerobic dry digestion process: Focus on acetate degradation and moisture content [J]. Biochemical Engineering Journal, 2011 (56): 212-218.
- [5] Ignacio Durruty, Noemi E Zaritzky, Jorge F Gonzalez, et al. Kinetic studies on the anaerobic degradation of soluble and particulate matter in potato wastewater [J]. Biosystems Engineering, 2012 (2): 195-205.
- [6] Esposito G. Modeling the effect of the OLR and PFMSW particle size on the performances of an anaerobic co-digestion reactor [J]. Process Biochemistry, 2011 (46): 557-565.
- [7] 张全国. 发酵技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32-33.
Zhang Quanguo. Fermentation Technology and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 32-33. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]