

几种厌氧消化原料的流变特性及其影响因素

刘 刈, 邓良伟^{*}, 王智勇

(农业部沼气科学研究所, 成都 610041)

摘 要: 考察了 6 种厌氧消化原料的流变特性, 研究了物料浓度、温度和发酵时间等因素对流变特性的影响, 以期为厌氧消化工艺的设计及设备选用提供基础参数。结果表明, 猪粪、鸡粪、牛粪、羊粪、鸭粪、兔粪原料均为假塑性流体, 且符合幂率方程。随浓度增加原料黏度升高, 流变指数降低。随着温度的升高, 鸭粪、牛粪、鸡粪的黏度呈线性趋势降低, 流变指数升高; 猪粪、羊粪、兔粪的黏度呈现先减低后升高的趋势。计算得到鸭粪、牛粪、鸡粪的活化能分别为 8.018, 11.337, 8.285 kJ/mol。随着发酵的进行, 鸭粪的黏度下降, 趋势与 TS (总固体) 含量变化基本一致, 猪粪、羊粪和牛粪黏度呈现上升的趋势, 鸡粪与兔粪的黏度变化不明显。

关键词: 畜禽粪便, 厌氧发酵, 流变特性, 黏度

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.08.037

中图分类号: S216.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-8-0204-06

刘 刈, 邓良伟, 王智勇. 几种厌氧消化原料的流变特性及其影响因素[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 204—209.

Liu Yi, Deng Liangwei, Wang Zhiyong. Rheological properties of several kinds of feedstocks for anaerobic fermentation and their influencing factors[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 204—209. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

原料流变参数的确定在厌氧消化装置的运行和管理中起着重要的作用。在原料的管道输送、搅拌、混合以及热交换等厌氧消化单元过程设计中, 必须清楚原料的流体类型, 计算出原料的流变参数, 才能对厌氧消化、特别是高浓度物料厌氧消化进行合理的工艺设计以及设备选用与开发。此外, 原料的流变特性也是厌氧消化的工艺控制的重要依据^[1-3]。

由于流变特性在发酵工程中的重要作用, 一些学者对食品发酵原料、污泥以及少数几种畜禽粪便的流变特性做了初步研究。一些学者研究了浓度对一些流体食品的流变特性的影响^[4-8]。Pollice 和 Laera 研究了在不同水力停留时间下的污泥的流变特性^[9-10]。Chen 和 El-Mashad 分别采用 Arrhenius 模型研究了温度对筛分过的肉牛粪便和未经筛分的奶牛粪便流变特性的影响^[11-12]。Chen 和 Hashimoto 对新鲜污泥的流变特性进行了研究, 试验的浓度变化范围仅是 2.71%~6.53%, 温度变化范围仅为 9.5~26℃, 这个较低的浓度和温度变化范围不能适应如今已经在欧洲广泛使用的中高温 (>45℃)、高浓度 (>8%) 厌氧消化^[13-14]。目前国内外采用畜禽养殖粪便作为厌氧消化原料的沼气工程日益增多, 采用的发酵原料种类也呈现多元化趋势, 然而, 这些原料流变特性参数仍然缺

乏, 制约了厌氧消化单元过程的优化设计。因此, 本文对 6 种主要的厌氧消化 (沼气发酵) 原料——猪粪、鸡粪、牛粪、鸭粪、羊粪、兔粪的流变特性进行了研究, 考察了不同浓度、不同温度和发酵时间对流变特性参数的影响, 并拟合了相应模型, 以期为厌氧消化设备选用及工艺设计提供基础参数。

1 材料和方法

1.1 试验材料

材料: 新鲜的猪粪、鸡粪、牛粪、鸭粪、羊粪和兔粪均取自规模化畜禽养殖场, 粪便取回后分别装进 2L 自封袋内, 冷藏于-18℃待用。冷冻的粪便在使用之前先在 4℃条件下融化 2~3 d。兔粪和羊粪要经过粉碎后进行黏度测试。未经稀释的 6 种粪便的理化特性如表 1。

表 1 未经稀释的 6 种厌氧消化原料的理化特性

Table 1 Physical and chemical characteristics of six kinds of feedstocks for anaerobic digestion

	猪粪	鸡粪	牛粪	鸭粪	羊粪	兔粪
TS(总固体)质量分数/%	30.52	33.45	17.15	13.02	26.74	25.36
COD(化学需氧量) (mg·L ⁻¹)	110 136	118 328	123 304	114 611	132 687	101 150

1.2 试验方法

1.2.1 浓度对流变特性影响测试

根据原料的原始 TS (总固体含量), 用蒸馏水分别将粪便配制 TS=2%、4%、6%、8%、10%、12%、14% 的混合液装于 1 000 mL 烧杯中, 羊粪、兔粪先粉碎后再配置成相应浓度。在室温 (15℃) 条件下, 样品经过搅拌之后, 用 NDJ5-S 型旋转黏度计 (上海尼润智能有限公司) 测量 4 个搅拌转速 (6、12、30、60 r/min) 下的黏度,

收稿日期: 2008-11-14 修订日期: 2009-06-25

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划 (2006BAJ04B02)

作者简介: 刘 刈 (1983—), 男, 辽宁鞍山人, 主要从事废弃物生物处理研究。成都 农业部沼气科学研究所, 610041。

Email: baggio5822815@163.com

*通信作者: 邓良伟 (1966—), 男, 四川安岳人, 研究员, 博士, 主要从事废水生物处理研究。成都 农业部沼气科学研究所, 610041。

Email: dlwbrtc@yahoo.com.cn

每 10 s 读数 1 次, 共读取 7 个黏度值, 取算术平均值。由于牛粪发酵液的流体稠度系数 (K) 较高, 在浓度大于 10% 时, 随着旋转黏度计转子的旋转, 在转子与原料的接触面形成一个滑移层, 此层内的物料只随转子旋转而产生滑移, 并未产生剪切, 这样就使得黏度的测量无法进行, 所以牛粪的黏度测量浓度低于 10%。

1.2.2 温度对流变特性影响测试

将粪便配制 $TS=8\%$ 的混合液装于 1 000 mL 烧杯中, 用恒温水浴锅将混合液分别控制在 15、25、35、45、55、65℃ 条件下, 用 NDJ5-S 型旋转黏度计测量黏度。黏度测量方法与 1.2.1 相同。

1.2.3 发酵时间对流变特性影响测试

将粪便发酵液与厌氧消化污泥按体积比 1:1 配成 $TS=8\%$ 的发酵混合液, 置于 $(35\pm1)^\circ\text{C}$ 的水浴中进行中温发酵。每 3 d 测量 1 次发酵液黏度, 并且记录产气量、pH 值; 每 10 d 测量 1 次 TS , 测试方法参照文献[15]。

2 结果与分析

2.1 6 种粪便原料的流变特性

黏度是反映原料流变特性的重要指标。对原料的管道输送、搅拌、混合以及热交换等厌氧消化过程均有影响。试验测得: 在所有的测试条件下, 几种厌氧消化原料的黏度都在 50 000 mPa·s 以下, 所以说, 粪便厌氧消化中的搅拌混合过程都是处于低黏度条件^[16]。

畜禽养殖场的废弃物悬浮分散体系大多为非牛顿流体, 可以使用幂率方程 (power law model) 来描述其流变特性^[7]。

$$\ln(\mu/1000)=(n-1) \cdot \ln 4\pi N + \ln K - n \cdot \ln n \quad (1)$$

式中: μ ——表观黏度, mPa·s; N ——转数, r/s; K ——流体稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$; n ——流体流变指数, 无因次。

流变指数是衡量实际流体与牛顿流体相似程度的指标。从表 2 中可以看出 6 种原料的流变指数 n 都小于 1, 由幂率方程可以得出: 6 种原料在 TS 为 8%、常温条件下都为假塑性流体^[16]。造成这 6 种原料呈现明显的假塑性流体的性质的原因可能是在动物的粪便中存在一些没有彻底消化的大分子物质, 例如纤维素等。这些大分子物质的存在会使原料在受到剪切后发生分子的重排, 分子趋向与流动方向一致, 流动阻力下降, 从而使表观黏度在剪切速率增大时减小。6 种原料中猪粪、羊粪的流变

指数相对较小, 鸡粪的最大, 这说明在 TS 为 8%、常温条件下 6 种原料中鸡粪的流变性质最接近牛顿流体, 而猪粪、羊粪偏离牛顿流体的程度最大。此外, 6 种粪便中鸡粪的流体稠度系数最小, 牛粪的流体稠度系数最大。

2.2 TS 对流变特性的影响

目前, 大中型沼气工程料液浓度差别很大, 不同的原料、水力停留时间都会造成厌氧消化罐内的浓度差别, 以往国内多数养殖场沼气工程采用干清粪的方式, 发酵罐内料液浓度在 2% 以下, 而目前高效沼气工程进料浓度一般在 10% 左右^[17], 所以有必要考察料液浓度对发酵原料流变特性的影响。

随着浓度的升高, 6 种发酵原料的黏度随之增大。此外, 由数据还可以得出, 随着剪切速率的增大、原料的浓度减小, 黏度降低的幅度就越大, 呈现出剪切变稀的现象, 这是假塑性流体的重要性质之一^[18], 这也证明了这 6 种原料属于假塑性流体。

由图 1 可以看出, 6 种原料的流变指数随浓度变化大体上呈现随浓度升高而降低的趋势。这表明: 浓度增大, 6 种粪便的流变特性偏离牛顿流体的程度就越大。在这 6 种原料中, 羊粪的流变指数随浓度变化的幅度最大, 达到 0.545, 牛粪次之为 0.440, 鸡粪为 0.293, 兔粪为 0.231, 猪粪为 0.199, 而鸭粪变化幅度最小, 只有 0.146。这是由于羊粪发酵液中的颗粒粒径较大, 浓度降低后溶解的成分增加的不多, 反而会在颗粒之间产生较大的空隙, 所以浓度对羊粪发酵液流变特性的影响比较明显; 兔粪也呈颗粒状, 但是原料的含水率比羊粪要高, 粉碎之后溶解的效果比羊粪要好; 鸡粪中由于存在砂粒, 干物质浓度 (TS) 的溶解效果不好, 这可能就是鸡粪流变指数变化幅度大于兔粪的主要原因; 6 种原料中鸭粪的粒径相对较小, 所以浓度对鸭粪流变指数的影响较小; 由于牛粪浓度变化范围与其他 5 种原料不同, 所以流变指数的变化无法与其他 5 种原料比较。

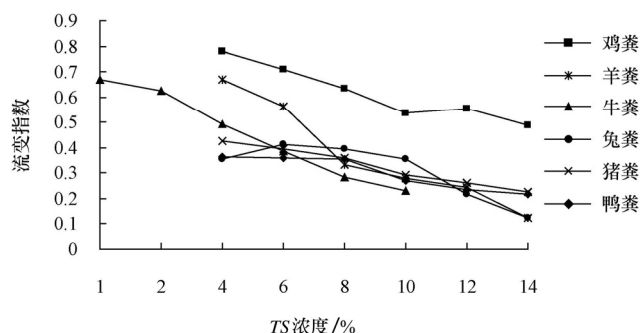


图 1 不同 TS 浓度条件下 6 种原料的流变指数 (n) 的变化
Fig.1 Variations of flow behavior index (n) of six kinds of feedstocks for anaerobic digestion at different TS contents

表 2 6 种厌氧消化原料在 $TS=8\%$ 、常温条件的流变指数 n 和流体稠度系数 K

Table 2 Flow behavior index (n) and consistency coefficient (K) of six kinds of feedstocks for anaerobic digestion with the condition of normal temperature and Total Solid (TS) content of 8%

原料	n	$K/(\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$
猪粪	0.225	3.720
鸡粪	0.524	0.928
牛粪	0.331	8.097
鸭粪	0.306	4.933
羊粪	0.245	1.610
兔粪	0.396	3.930

2.3 温度对流变特性的影响

黏度随温度变化趋势通常符合模型 $\mu=At+B$, 其中 μ ——表观黏度, mPa·s; t ——温度, $^\circ\text{C}$ 。

由图 2 可见, 随着温度的升高, 6 种原料的黏度变化主要呈现 2 种不同的趋势; 鸭粪、牛粪和鸡粪的黏度随着温度的升高而下降; 剪切速率越低黏度下降的幅度越

大。这 3 种原料黏度随温度变化符合 ($\mu=At+B$) 线性关系。羊粪、兔粪和猪粪的黏度随温度的升高呈现先降低再升高的趋势, 在低剪切速率的条件下这种趋势就更加明显。产生这种现象是由于这 3 种原料呈现颗粒状态且其颗粒在高温下的溶解性好。以羊粪为例: 在黏度测量之前, 原料的粉碎过程中, 难免有一些粉碎不彻底的小颗粒, 这些小颗粒在相应浓度的低温下仍然以颗粒状态

存在, 但是当温度升高到一定条件下, 随着液态原料分子运动的加剧这些小颗粒就会溶解到液相当中, 使液相浓度加大, 这样就会产生黏度增大的现象。兔粪的性状与羊粪相似; 猪粪由于饲料的原因, 在粪便中存在易溶解小颗粒。所以这两种原料黏度随温度变化趋势与羊粪相似, 但是在高温阶段黏度上升的幅度相对羊粪不太明显。

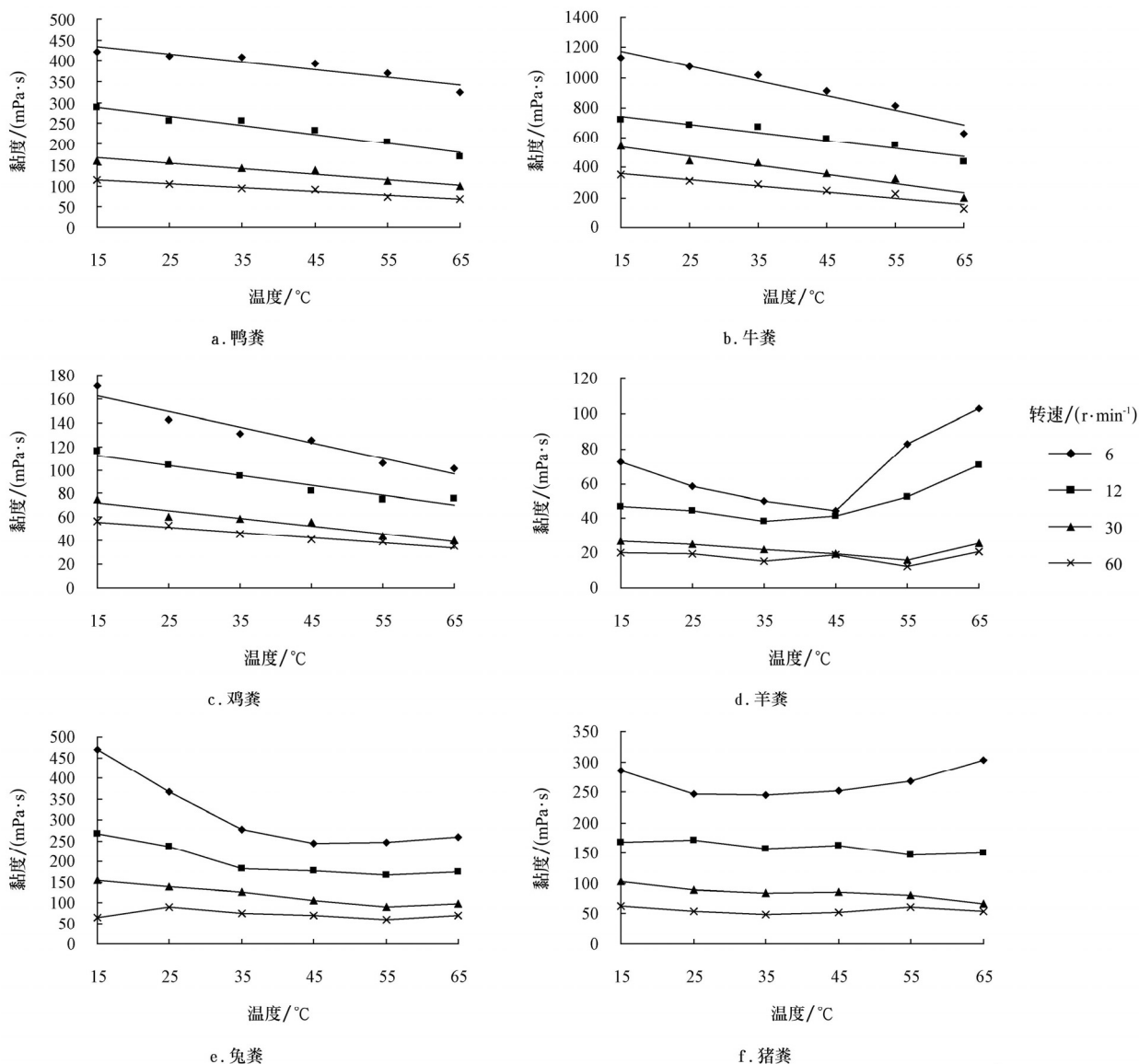


图 2 6 种厌氧消化原料的黏度随温度变化

Fig.2 Variations of viscosities of six kinds of feedstocks for anaerobic digestion at different temperatures

由于羊粪、兔粪和猪粪的黏度随温度变化的趋势不呈线性, 所以不能通过幂率方程计算出它们流变指数。由图 3 可以看出鸡粪、牛粪和鸭粪的流变指数随着温度的升高而增大。这说明随着温度的升高, 这 3 种原料的流变性质越接近牛顿流体。在这 3 种原料中, 牛粪的流变指数升高的幅度最大, 鸡粪与鸭粪升高的幅度较小。这说明相对于鸡粪和鸭粪, 牛粪的黏度对温度变化更敏感。

在特定的剪切速率条件下, 阿伦尼乌斯 (arrhenius model) 模型可以进一步描述温度对流变特性的影响^[11]:

$$\mu=A\exp(E_a/RT) \quad (2)$$

式中: μ ——表观黏度, mPa·s; A ——指前因子, mPa·s; E_a ——活化能, J/mol; R ——气体常数, J/(mol·K); T ——绝对温度, K。

表 3 是通过阿伦尼乌斯模型 (arrhenius model) 计算的牛粪、鸭粪和鸡粪在不同剪切速率下的活化能, 羊粪、兔粪和猪粪的黏度随温度变化的趋势不呈线性, 所以也不能用阿伦尼乌斯模型进行拟合。目前对于活化能的物理意义并没有统一的认识, 被大多数人接受的观点是它既是大分子向空穴跃迁时克服周围分子的作用所需要的能

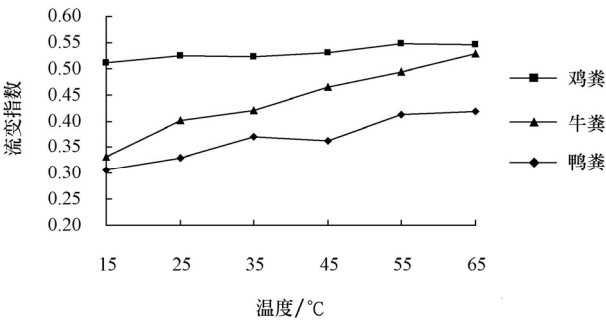


图 3 不同温度下鸭、鸡、牛粪流变指数 (n) 变化
Fig.3 Variations of flow behavior index (n) of duck manure, chicken manure and cattle manure at different temperature periods

量,也可以作为黏度对温度敏感程度的量度,即 E_a 越大,黏度对温度的变化越敏感,即流动活化能增大,流体的

流动性变差。反之,流动活化能减小,流体的流动性变好^[18]。从表 3 中可以看出 3 种原料的活化能基本呈现随剪切加剧而增加的趋势,这说明当剪切速率增大时,这 3 种原料的黏度对温度变化更敏感。这 3 种原料中,牛粪的活化能最大,鸡粪次之,鸭粪最小。这基本验证了 3 种原料的黏度对温度变化的敏感程度的顺序。如果从流动性的角度考虑,也基本符合 3 种原料流体稠度系数之间的大小关系。此外, Hamed El-Mashad 对未经筛分的奶牛粪便的流变特性进行测试,通过阿伦尼乌斯 (arrhenius) 模型得出的活化能为 $(17.0\pm0.3)\text{ kJ/mol}$ ^[12], Chen 提出了筛分过的肉牛粪便的活化能的基准值为 $(18\pm5)\text{ kJ/mol}$ ^[11]。本研究中计算得出的牛粪的活化能比上述两个文献中的活化能都小,原因可能是本研究采用的剪切速率 (0.682 、 1.256 、 3.142 、 6.824 s^{-1}) 比文献中提到的要小。

表 3 鸭粪、牛粪、鸡粪在不同剪切速率下的活化能
Table 3 Activation energy of duck manure, cattle manure and chicken manure at different shear rates

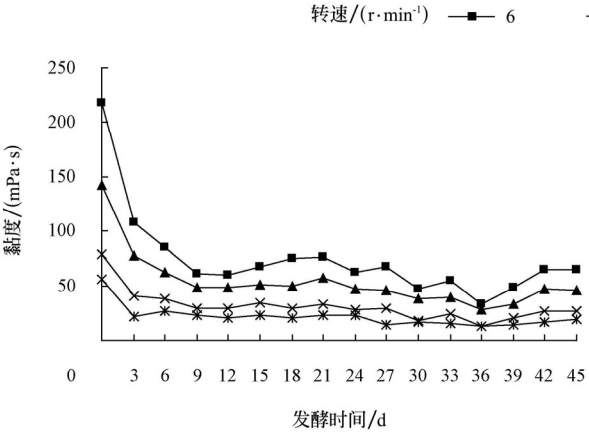
	鸭粪				牛粪				鸡粪			
转速/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	6	12	30	60	6	12	30	60	6	12	30	60
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	7.78	7.83	8.07	8.39	7.53	9.82	13.9	14.1	7.53	8.22	9.56	7.83
均值/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	8.018				11.337				8.285			

2.4 发酵时间对流变特性的影响

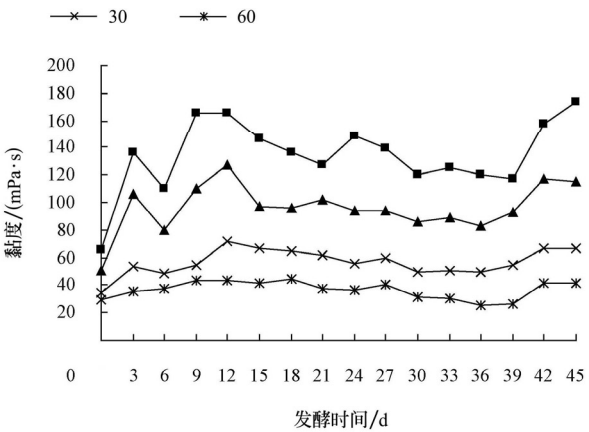
在厌氧消化过程中,发酵反应器中的物料并不全是新鲜原料,而是新鲜原料与处于不同发酵阶段原料的混合物。在不同发酵阶段的原料中有不同的产物,不同的

产物又有不同的物理特性。所以,发酵时间也可能是一个影响原料流变特性的因素。

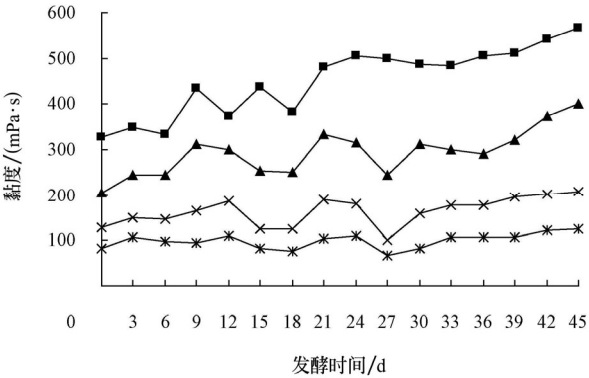
由图 4 可以看出,6 种发酵原料的黏度随发酵的进行变化趋势比较复杂。



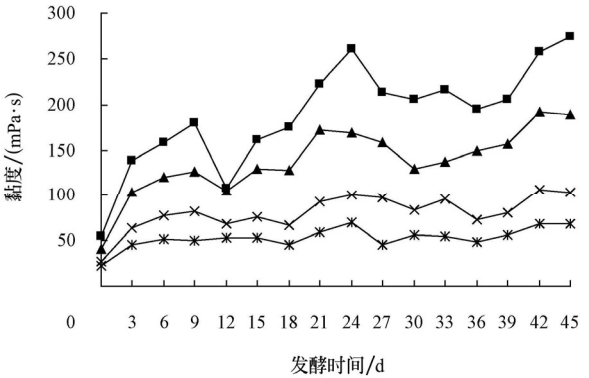
a. 鸭粪



b. 猪粪



c. 牛粪



d. 羊粪

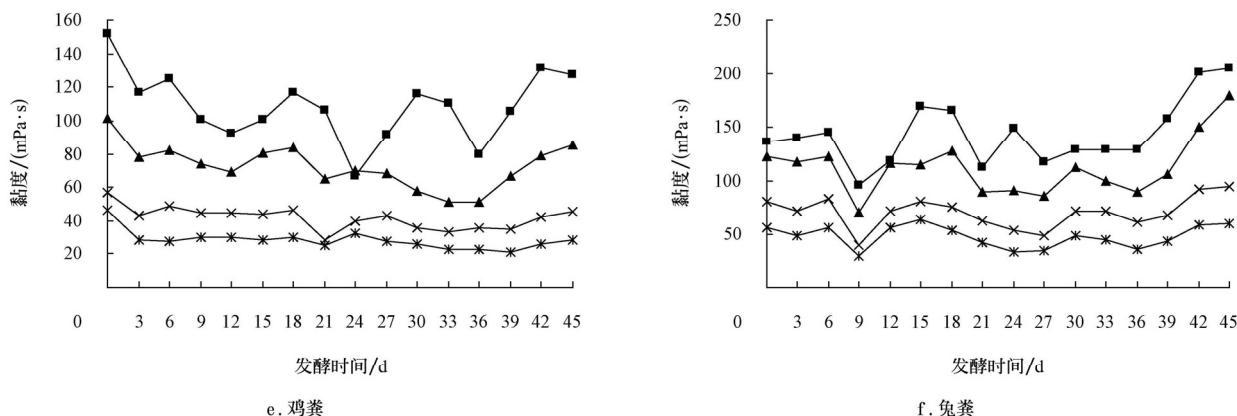


图4 6种厌氧消化原料的黏度随发酵时间变化

Fig.4 Variations of viscosities of six kinds of feedstocks for anaerobic digestion at different fermentation time periods

鸭粪发酵液的黏度在发酵的前6 d急剧下降,下降幅度接近50%,之后趋于平缓,最后黏度基本稳定在启动时的30%左右。这个变化趋势与鸭粪发酵液TS体积分数的变化趋势相似,可以推测鸭粪的黏度随发酵时间的变化趋势是由TS的降低所引起的。猪粪、牛粪和羊粪的发酵液黏度在发酵初期出现上升的趋势,猪粪发酵液的黏度在第9天达到一个极值165.99 mPa·s (6 r/min),之后黏度变化趋于平缓并有所下降;羊粪发酵液的黏度呈现上升的趋势,上升幅度比前3 d较小;牛粪发酵液黏度则呈现一个缓慢升高的趋势。这是由于猪粪和牛粪中的颗粒状物质在发酵初期伴有溶解和反应,使颗粒粒径变小,增大了发酵液体的浓度所以使黏度升高。而羊粪中颗粒状物质比猪粪大,所以在猪粪黏度变化平缓甚至下降时还呈现上升的趋势。鸡粪和兔粪的黏度随发酵的进行变化不明显。

3 结 论

1) 6种厌氧消化原料在总固体(TS)体积分数为8%、常温条件下都为低黏度假塑性流体,鸡粪的流变特性最接近牛顿流体,而猪粪偏离牛顿流体的程度最大。

2) 随着浓度的降低,6种厌氧消化原料的流变特性都逐渐接近牛顿流体。在这6种原料中,羊粪的流变指数随浓度变化的幅度最大,鸭粪变化幅度最小。

3) 鸭粪、牛粪和鸡粪的黏度随温度升高而降低,且基本符合线性关系。羊粪、兔粪和猪粪的黏度随温度的升高呈现先降低再升高的趋势。随着温度的升高,鸡粪、牛粪和鸭粪的流变性质越接近牛顿流体。计算得到鸭粪、牛粪和鸡粪的活化能分别为8.018、11.337、8.285 kJ/mol。

4) 随着发酵的进行,鸭粪的黏度下降,趋势与其TS变化基本一致,猪粪、羊粪和牛粪黏度呈现上升的趋势,鸡粪与兔粪的黏度变化不明显。

参 考 文 献

[1] El-Mashad H M, Loon W K P, Zeeman G. A model of solar energy utilization in the anaerobic digestion of cattle manure[J]. Biosystems Engineering, 2003, 84(2): 231—238.

[2] Moeller G, Torres L G. Rheological characterization of primary and secondary sludges treated by both aerobic and anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 1997, 61: 207—211.

[3] Kaya A, Belibagli K B. Rheology of solid Gaziantep Pekmes[J]. Journal of Food Engineering, 2002, 54: 221—226.

[4] 白卫东, 王琴, 李伟雄. 不同介质条件对银杏淀粉糊流变特性的影响[J]. 农业工程学报, 2006, 22(7): 38—42. Bai Weidong, Wang Qin, Li Weixiong. Effects of different media on the rheological properties of *Ginkgo biloba* L. starch pastes[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(7): 38—42. (in Chinese with English abstract)

[5] 田少军, 雷继鹏, 孙阿鑫. 大豆蛋白的流变特性及其黏度的数学模型研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(2): 53—56. Tian Shaojun, Lei Jipeng, Sun Axin. Rheological properties and viscosity mathematical model of soybean protein[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2005, 20(2): 53—56. (in Chinese with English abstract)

[6] 陈坤杰. 蜂乳的流变特性研究[J]. 农业机械学报, 2000, 31(4): 64—66. Chen Kunjie. Rheological properties of royal jelly[J]. Transactions of the Chinese Society for Agriculture Machinery, 2000, 31(4): 64—66. (in Chinese with English abstract)

[7] Manish Dak, Verma R C, Jaaffrey S N A. Effect of temperature and concentration on rheological properties of 'Kesar' mango juice[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 1011—1015.

[8] Tixier N, Guibaud G, Baudu M. Determination of some rheological parameters for the characterization of activated sludge[J]. Bioresource Technology, 2003, 90: 215—220.

[9] Pollice A, Giordano C, Laera G, et al. Physical characteristics of the sludge in a complete retention membrane bioreactor[J]. Water Research, 2007, 41: 1832—1840.

[10] Laera G, Giordano C, Pollice A. Membrane bioreactor sludge rheology at different solid retention times[J]. Water Research, 2007, 41: 4197—4203.

[11] Chen Y R. Rheological properties of sieved beef-cattle manure slurry: rheological model and effects of temperature

- and solids concentration[J]. *Agricultural Wastes*, 1986, 15: 17—33.
- [12] El-Mashad H M, Loon W K P, Zeeman G. Rheological properties of dairy cattle manure[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 96: 531—535.
- [13] Chen Y R, Hashimoto A G. Rheological properties of aerated poultry waste slurries[J]. *Transactions of the ASAE*, 1976, 19(1): 128—133.
- [14] Hashimoto A G, Chen Y R. Rheology of livestock waste slurries[J]. *Transactions of the ASAE*, 1976, 19(1): 930—934.
- [15] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [16] 陈志平, 章序文, 林兴华, 等. 搅拌与混合设备设计选用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] 邓良伟, 陈子爱. 欧洲沼气工程发展现状[J]. *中国沼气*, 2007, 25(5): 23—31.
- Deng Liangwei, Chen Ziai. The current state of biogas engineering in Europe[J]. *China Biogas*, 2007, 25(5): 23—31. (in Chinese with English abstract)
- [18] 弗兰克 P. 英克鲁佩勒, 大卫 P. 德维特, 狄奥多尔 L. 伯格曼, 等. 传热和传质基本原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

Rheological properties of several kinds of feedstocks for anaerobic fermentation and their influencing factors

Liu Yi, Deng Liangwei^{*}, Wang Zhiyong

(*Biogas Scientific Research Institute of the Ministry of Agriculture, Chengdu 610041, China*)

Abstract: In order to provide a theoretical basis for selecting apparatus and designing processes of anaerobic fermentation, rheological properties of six kinds of feedstock were investigated, and rheological parameters were evaluated at different total solid concentrations, temperatures and fermentation time. The experimental results showed that the six kinds of manures behaved like pseudoplastic fluid and followed the power law model, and the flow behavior index decreased with the increase of concentration. The viscosities of duck manure, cattle manure and chicken manure decreased linearly with the increase of temperature, and the flow behavior index increased. The viscosities of pig manure, sheep manure and rabbit manure reduced at first, and then increased. The calculated activation energy of duck manure, cattle manure and chicken manure were 8.018, 11.337 and 8.285 kJ/mol, respectively. With the processes of fermentation, the viscosity of duck manure declined in the basic trends and showed similar changes with total solids. The viscosities of pig, sheep and cattle manures showed an upward trend, and the change trends of chicken and rabbit viscosities were not obvious.

Key words: livestock manures, anaerobic fermentation, rheological properties, viscosity