

有机垃圾单级高固体厌氧消化启动实验研究

隋继超, 蒋建国*, 吴时要, 赵振振

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:在中温(35 ℃)条件下,应用连续式单级高固体厌氧消化技术对有机垃圾进行了实验室规模的处理研究.在启动阶段,垃圾进料量随反应器内 pH 值及产气量的变化作适当调节.结果表明,在反应器进料有机垃圾的含固率(TS)达到 24.79%,挥发性固体物质(VS)达到 230.62 g/kg 的情况下,系统的产气效率以进料 VS 计达到了 705.77 L/kg.反应器启动 30 d 后,内部料液的 pH 值稳定在 6.9~7.3 之间.在稳定运行阶段,以进料 VS 计,高固体厌氧消化反应器的有机负荷率(OLR)达到 6.98 kg/(m³·d),水力停留时间(HRT)为 35 d,启动实验取得了较为理想的效果.

关键词:有机垃圾;高固体;厌氧消化;启动

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)03-0684-05

Start-up Research of Single Phase High Solid Anaerobic Digestion Technology for Organic Waste

SUI Ji-chao, JIANG Jian-guo, WU Shi-yao, ZHAO Zhen-zhen

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Under mesophilic condition (35 ℃), a bench-scale experiment based on high solid anaerobic digestion process was conducted in a fed-batch single phase reactor. At the start-up stage, the feeding amount of organic waste was modified with the variation of pH value and gas production. The results of this stage showed that 705.77 L of gas production per kg VS added was obtained while the total solids content of the feeding waste was 24.79% and the VS content was 93.04% of TS. After 30 days of the start-up, the pH value ranged between 6.9 and 7.3 in the reactor, and after 50 days the organic loading rate (VS) reached 6.98 kg/(m³·d) with an HRT of 35 days.

Key words: organic waste; high solid; anaerobic digestion; start-up

中国城市生活垃圾的主要成分是食物垃圾^[1],并且随着集中供暖与燃气化的普及,燃煤灰渣的比例将逐渐减少,有机物的含量会进一步提高.由于有机垃圾产量的增加,传统的填埋处理受到土地占用、污染物排放^[2]等问题的困扰,与此同时,垃圾焚烧等技术的处理成本居高不下.厌氧消化(anaerobic digestion, AD)技术,尤其是高固体 AD 技术,可以解决目前垃圾处理工作中存在的诸多问题,能有效回收沼气能源^[3],所以引发了广泛的关注.

有机物的厌氧消化是指在无氧或者缺氧条件下,厌氧微生物将复杂有机物,如碳水化合物、脂肪、蛋白质等转化为甲烷和二氧化碳等物质的生化过程^[4].主要影响因素有:温度、pH 值、有机负荷、搅拌、挥发性脂肪酸(VFAs)及氨氮浓度.传统的 AD 技术固体含量通常为 4%~8%,高固体 AD 技术固体含量在 20% 以上,分别以 Vagron 工艺和 Valorga 工艺为代表^[5,6].高固体 AD 反应器的负荷高,进料无须或很少加水稀释,后续处理相对简单.据 Baere 的调查,1998 年以后,越来越多的高固体 AD 处理厂投入了运行,在 2000 年,高固体已经占到市场份额的 54%^[7].根据甲烷菌的最适温度范围,AD 技术还可

分为中温(30~36 ℃)消化和高温(50~53 ℃)消化.目前,垃圾的厌氧消化大多是在中温下进行的,其稳定性较好,而高温 AD 技术则对病原菌有更好的杀灭效果^[8,9].

随着垃圾分类收集政策的推广和实施,高固体 AD 技术有着广阔的应用前景,但有机垃圾的成分复杂,适应我国实际情况的运行控制条件尚待研究.为此,本研究在中温条件下,采用连续式单级高固体 AD 系统进行实验室规模的研究,对启动阶段的影响因素及各项评价指标分别做出说明与分析.

1 材料与方法

1.1 实验装置与控制条件

实验装置的构造参见图 1.单级高固体反应器为有机玻璃外壳,有效容积 7.0 L,高径比约为 3:1.顶部中心有搅拌轴插入孔,以水封设计隔绝空气.侧壁为分层取样预留 3 个采样口.底部多孔板的孔径

收稿日期:2006-04-05;修订日期:2006-05-12

基金项目:科技部中意合作项目

作者简介:隋继超(1980~),男,硕士研究生,主要研究方向为固体废物处理处置技术, E-mail: suijc03@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: jianguo@mail.tsinghua.edu.cn

为 4 mm,空隙率约 10%。温控仪控制加热带以维持中温条件(35~37 ℃),电动搅拌器由继电器控制每 4 h 搅拌 10 min^[10],搅拌桨转速 120 r/min。每日收集的渗滤液当天全部回流,稳定运行时每 24 h 由底部出料口出料 1 次,新鲜垃圾随即与当天收集的 500 mL 渗滤液混合,一并由反应器顶部投加(进料时的产气损失忽略)。反应器的累计产气量由湿式气体流量计测定。

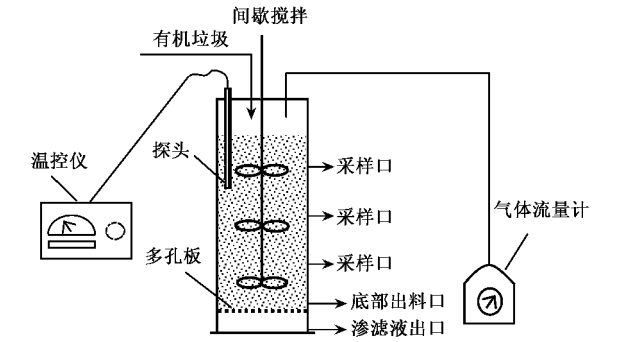


图 1 试验装置工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of AD experiment equipment

1.2 有机垃圾的制备

进料的有机垃圾自行制备,其主要成分如表 1 所示。蔬菜等在粉碎机中粉碎后与其他成分混合均匀,置于冰箱中 4 ℃ 保存。制备的有机垃圾 TS 为 24.79%,VS 为 230.62 g/kg,C/N 为 14.18,密度为 1.017 g/mL。进料前取出有机垃圾恢复至室温,不加水稀释,与渗滤液混合后直接由进料口迅速投料,每次的投料时间固定在搅拌器开动之前 5 min 左右。

表 1 有机垃圾组分

Table 1 Component of the organic wastes prepared

组分	米饭	蔬菜	肉类	豆类	植物油	食盐	其他
质量分数/%	43.53	29.14	12.35	3.57	0.90	0.87	9.64

1.3 实验设计及采样分析

1.3.1 实验设计

实验所用接种污泥取自高碑店污水处理厂消化池,污泥的 TS 为 6.01%,VS 为 21.31 g/kg。厌氧消化系统启动时,将接种污泥与垃圾按体积比约 9:1 混合后投入反应器。根据此后每日的反应器内产气情况、pH 值等指标的变化调整有机垃圾投加量,并在必要时调节回流渗滤液的 pH 值。随着启动实验的进行,逐步提高有机垃圾的进料量,以满足未来正常运行所需的有机负荷及水力停留时间。

1.3.2 采样分析

以 pHS-2C 型数显 pH 计测定回流渗滤液的 pH

值;由底部出料口采样 60 mL 分析 TS 与 VS,TS 采用烘干法(105 ℃)测定、VS 使用马弗炉(600 ℃)测定;氨氮分析亦从底部出料口采样 30 mL,预处理后以纳氏试剂分光光度法分析;VFAs 分析所用料液为 30 mL 渗滤液,经过膜处理后使用 SQ206 型气相色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 启动实验的阶段划分与讨论

通过图 2 所示的累计产气量与产气速率(反应器日产气量)曲线,图 3 所示的累计进料量曲线可以直观的看出,启动实验过程可以划分为 3 个阶段,即:酸化阶段(0~20 d)、恢复阶段(21~50 d)、稳定阶段(51~80 d)。各阶段因产气速度和投料强度的不同而在累计曲线的斜率上表现出明显差异:厌氧反应器的产气速率与投料强度在酸化阶段非常之低,而在恢复阶段开始逐渐升高且波动明显,并在稳定阶段达到较高的水平。因为有机垃圾的投加量要考虑到近期的产气情况,所以累计产气量与进料量曲线呈现出了一致的变化趋势。

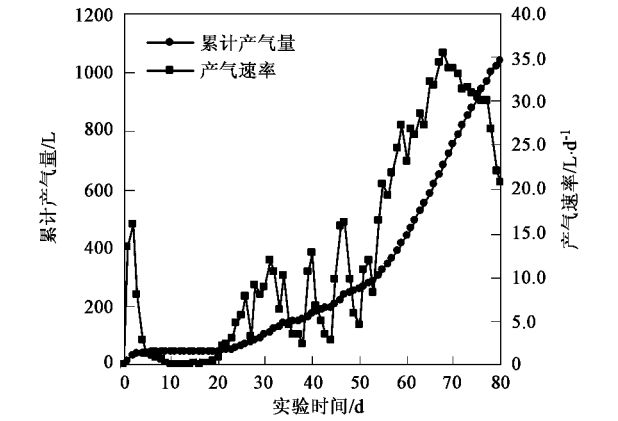


图 2 累计产气量及产气速率曲线

Fig.2 Variations of cumulative gas production and gas production rate

2.1.1 酸化阶段

如图 4 所示,由于起始有机垃圾进料(800.0 g)的存在,反应器内的 pH 值由启动时的 6.8 迅速下降至 5 d 后的 5.4 以下,并在 5.4 左右的低值持续了 11 d;产气速率则由 0~5 d 的较高水平(1.3~16.0 L/d)迅速降至极低的水平(0.1~1.0 L);第 19 d 开始反应器内的 pH 值恢复至 5.8 以上,产气速率也开始略有增加。此外,13~22 d 连续以浓碱液(NaOH)调节当日回流渗滤液的 pH 值至 7.0 左右,以防止有机酸积累导致 pH 值过低。产甲烷菌对 pH 值是十分

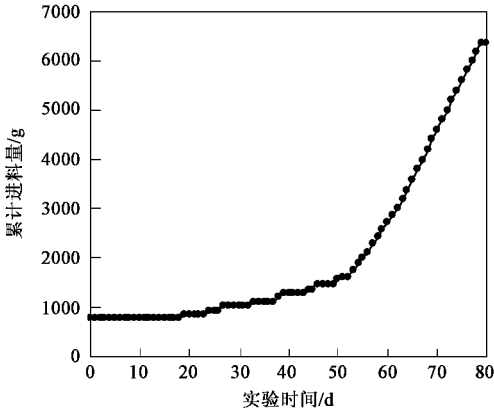


图 3 累计进料量曲线

Fig.3 Variations of cumulative organic waste added

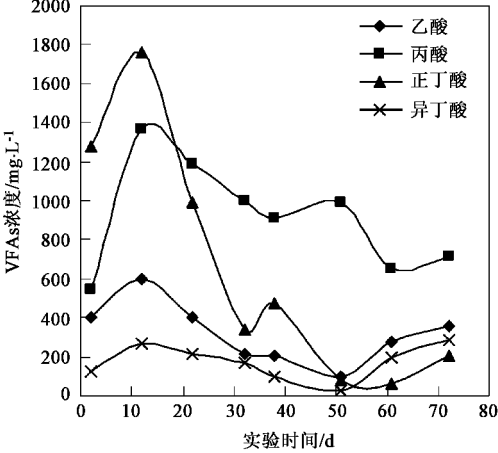


图 5 挥发性有机酸的浓度变化

Fig.5 Variations of VFAs concentrations

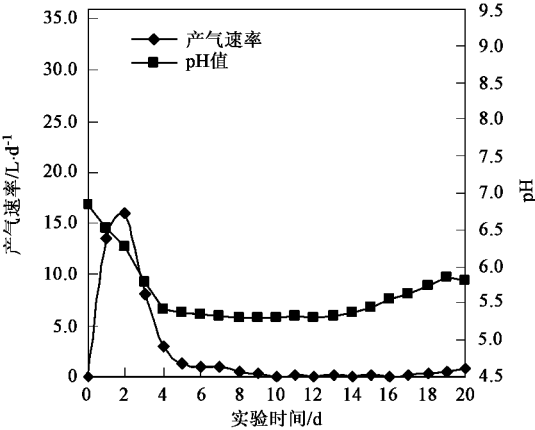


图 4 酸化阶段的产气速率与 pH 变化

Fig.4 Variations of gas production rate and pH in acidification stage

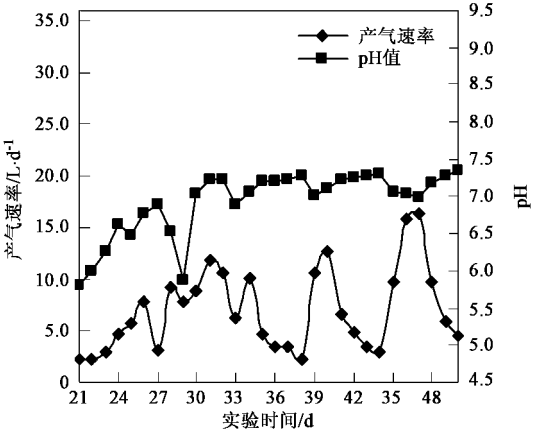


图 6 恢复阶段的产气速率与 pH 变化

Fig.6 Variations of gas production rate and pH in recover stage

敏感的，一般当 pH 值低于 6.5 以后就不活跃了。鉴于 pH 值及产气速率的变化情况，酸化阶段基本上无有机垃圾投加，故近似于序批式反应器。

启动实验反应器内 VFAs 的变化情况如图 5 所示。可见在酸化阶段，起始进料中有机物质的水解与酸化导致反应器内 VFAs 的浓度急剧升高，随着酸积累问题的出现，反应液 pH 值迅速降低^[11]。其中的正丁酸与丙酸的浓度分别达到了 1 750 mg/L 和 1 350 mg/L 以上，是此阶段 VFAs 的主要组分。

2.1.1.2 恢复阶段

如图 6 所示，随着 pH 值升至 5.8 以上，反应器的产气速率开始稳步提高。第 30 d，pH 值首次升至 7.0 以上，但随后的波动也较明显。总结起来，此阶段反应器的产气能力明显恢复，产气速率随有机垃圾的投加于次日有剧烈升高，但同时反应料液的 pH 值也有明显下降，反应器的运行情况并不稳定，尚不

能实现每日出料与进料。

如图 5 所示，在启动实验的恢复阶段，主要 VFAs 的浓度均显著下降。其中正丁酸的下降幅度最大，在启动 50 d 后其浓度已与乙酸、异丁酸降至 100 mg/L 以下。恢复阶段 pH 值升至 7.0 以上，利于丙酸的降解^[12,13]，但丙酸仍维持在 1 000 mg/L 左右的高浓度水平，是 VFAs 的主要组分。有研究指出当丙酸浓度为 1 500 ~ 2 220 mg/L 时，产甲烷菌的数量随丙酸浓度的上升而呈二级指数下降^[14]。同其他中间产物相比，丙酸向甲烷的转化速率是最慢的，限制了整个系统的产甲烷速率。

由于酸化及恢复阶段有机垃圾进料量较少，厌氧反应器近似于序批式，所以底部出料口所取样的 TS 与 VS 保持了总体下降的趋势，并且挥发性固体在 TS 中所占比例较低。由 VS 的计算方法可以预见

TS 与 VS 的变化趋势将保持大体一致,这与图 7 中所示结果一致.

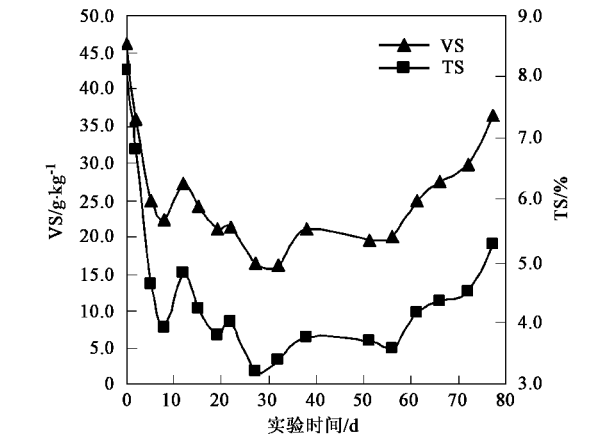


图 7 反应器出料 TS 与 VS 的变化
Fig.7 Variations of effluent TS and VS

2.1.3 稳定阶段

如图 8 所示,pH 值在启动实验的稳定阶段趋于稳定,能够维持在 6.7~7.3 之间,产气速率此时进入 1 个较高的水平,长期维持在 20.0 L/d 以上,其中 CH₄ 含量约 55%.pH 值随进料再无明显下降,实现了每日有机垃圾的出料与进料,有机垃圾投料强度保持在 200.0 g/d,故 HRT 为 35 d.产气速率与进料强度形成了稳定的对应关系,反应器总体运行状况良好.

如图 5 所示,在稳定阶段,丙酸的浓度相对于前 2 个阶段呈下降趋势,降至 1 000 mg/L 以下,利于为消化产气提供较优的反应环境.随着进料负荷的提高,其他几种主要 VFAs 的浓度则又缓慢回升.通过苯酚投加实验(苯酚厌氧降解产生丙酸),一些研究者认为丙酸的高浓度又不意味着厌氧消化系统的失衡,是反应系统的不稳定导致了丙酸的积累^[15].启动实验 3 个阶段的数据结果符合上述观点,在反应系统渐趋稳定后,丙酸浓度随之转低.

参见图 7 所示,随着进料负荷的增大,反应器底部出料的 TS 与 VS,以及挥发性固体占 TS 的比例都稳步增加,以上变化是符合有机质去除率随反应器容积负荷升高而降低的一般规律的.稳定阶段每日持续进料,反应系统逐渐趋近于单级高固体连续式,反应器内部料液的粘度随 TS 的升高而增加.

反应器内料液的氨氮浓度逐渐升高,将产生抑制作用.反应启动 72 d 后,氨氮浓度为 1 694.6 mg/L.对于长期运行驯化的反应系统,此浓度值将使产甲烷菌的活性降低 10%^[16].随着乙酸浓度的回升,丙

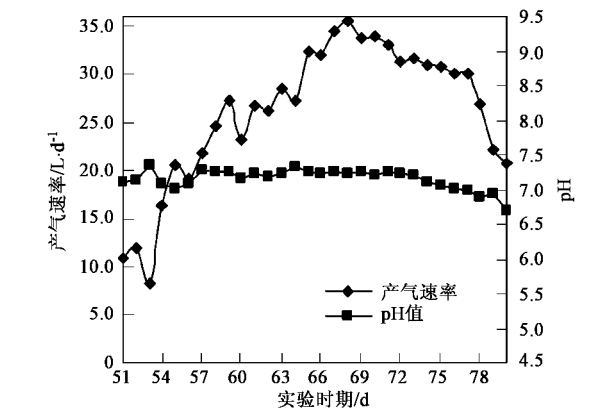


图 8 稳定阶段的产气速率与 pH 变化
Fig.8 Variations of gas production rate and pH in steady stage

酸浓度也开始略有升高^[14],产气速率相应下降.可以用新鲜水对反应器内物料进行稀释或调节进料 C/N 的方法消除氨氮的抑制作用^[17],也可采用空气吹脱去除氨氮,或是在厌氧消化池中加入定量的镁盐或正磷酸盐使氨氮以不溶的鸟粪石析出.

2.2 启动实验的评价

启动实验采用 3 个基本的衡量指标:反应完成程度、反应器稳定性和反应速率.以有机垃圾出料的 VS 去除率来衡量反应完成的程度;以最大有机负荷 OLR_{max} 来度量反应器的稳定性,表征反应器对有机负荷的承受能力;反应速率则以单位时间内单位体积反应器产甲烷的体积数来表示.

以上指标主要针对稳定阶段的反应系统而言,具体数值如表 2 所示.

表 2 启动实验的基本衡量指标			
Table 2 Basic parameters of the start-up experiment			
衡量指标	VS 去除率 /%	OLR _{max} /kg·(m ³ ·d) ⁻¹	产气速率 /m ³ ·(m ³ ·d) ⁻¹
数值	84.52	6.98	2.02

在启动实验的稳定阶段,以进料垃圾的 VS 计,则反应器的产气效率为 705.77 L/kg,其中 CH₄ 的产率达到了 388.17 L/kg.高固体 AD 系统实现了较为理想的产气速率与效率.

3 结论

(1)本启动实验在时间上可划分为酸化阶段、恢复阶段和稳定阶段,各阶段产气与 pH 值的变化情况存在着明显差异.

(2)反应系统在启动之初经历了迅速酸化的过程,但在 30 d 后,反应器内 pH 值稳定在 6.9~7.3 之

间,在恢复阶段,反应器内料液的 VFAs 浓度水平显著下降。

(3)稳定阶段反应器的反应速率以 CH_4 计为 $3.67 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,产 CH_4 效率以 VS 计达 388.17 L/kg ,高固态有机垃圾连续投料,反应器最大容积负荷以 VS 计达到 $6.98 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,HRT 为 35 d.

参考文献:

- [1] 金光,王晓彤.我国城市生活垃圾资源化利用分析[J].能源研究与利用,2003,1: 33~34.
- [2] 郑雅杰.我国城市垃圾渗滤液量预测与污染防治对策[J].城市环境与城市生态,1997,10(1): 31~35.
- [3] Lastella G, Testa C, Cornacchia G, *et al.* Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification[J]. Energy Conversion & Management, 2002, 43: 63~75.
- [4] 陈庆今,刘焕彬,胡勇有.固体有机垃圾厌氧消化处理的研究进展[J].中国沼气,2001,19(3): 3~8.
- [5] Luning L, van Zundert E H M, Brinkmann A J F. Comparison of dry and wet digestion for solid waste[J]. Wat. Sci. Tech., 2003, 48(4): 15~20.
- [6] de Lacos H F, Desbois S, Saint-Joly C. Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Valorga full-scale plant in Tilburg, the Netherlands[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(6~7): 457~462.
- [7] Baere L D. Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art [J]. Wat. Sci. Tech., 2000, 41(3): 283~290.
- [8] Kim M, Ahn Y H, Speece R E. Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion: mesophilic vs. thermophilic[J]. Wat. Res., 2002, 36: 4369~4385.
- [9] Nichols C E. Overview of anaerobic digestion technologies in Europe [J]. Biocycle, 2004, 45(1): 47~53.
- [10] Stroot P G, McMahon K D, Mackie R I, *et al.* Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions-I. Digester performance[J]. Wat. Res., 2001, 35(7): 1804~1816.
- [11] Cho J K, Park C, Chang H N, *et al.* Biochemical methane potential and solid state anaerobic digestion of Korean food wastes [J]. Bioresource Technology, 1995, 52: 245~253.
- [12] Inanc B, Matsui S, Ide S. Prop ionic acid accumulation and controlling factors in anaerobic treatment of carbohydrate: effect of H_2 and pH[J]. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(5~6): 317~325.
- [13] Horiuchi J, Shimizu T, Kanno T, *et al.* Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture[J]. Biotechnology Techniques, 1999, 13: 155~157.
- [14] 赵杰红,张波,蔡伟民.厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展[J].中国给水排水,2005,21(3): 25~27.
- [15] Pullammanappallil P C, Chynoweth D P. Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid[J]. Bioresource Technology, 2001, 78: 165~169.
- [16] Lay J J, Li Y Y, Noike T, *et al.* Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste[J]. Wat. Sci. Tech., 1997, 36(6~7): 493~500.
- [17] Kayhanian M. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions[J]. Environmental Technology, 1999, 20(4): 355~365.