

源分类生物有机垃圾及其各组分甲烷潜能实验研究

冯磊, 李润东, 李延吉, 可欣, 魏砾宏, 骆晓松

(沈阳航空工业学院辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136)

摘要: 研究了一种实验室范围内源分类生物有机垃圾制取甲烷潜能的方法. 37℃ 条件下, 添加 20 g 新鲜物料和 300 mL 来自于沈阳市污水处理厂接种体, 于 3 个平行反应器中进行为期 50 d 的厌氧消化实验, 通过气相色谱定期检测甲烷气体的浓度. 在 37℃ 条件下, BMW 及其各组分厌氧消化产气速率为: 淀粉 > BMW > 蛋白质 > 食用油 > 脂肪 > 纸, BMW、淀粉、蛋白质、食用油、脂肪和纸最终甲烷化潜能(CH_4/VS)分别为: 218.15、209.11、194.20、238.86、257.82 和 131.41 mL/g, 其厌氧生物降解率分别为: 67.73%、72.88%、65.84%、78.38%、74.11% 和 47.98%.

关键词: 源分类; 城市生物有机垃圾; 甲烷; 实验室测量

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)08-2350-06

Experimental Study on Methane Potentials of Source-separated BMW and Individual Waste Materials

FENG Lei, LI Run-dong, LI Yan-ji, KE Xin, WEI Li-hong, LUO Xiao-song

(Liaoning Province Clean Energy Key Laboratory, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110136, China)

Abstract: A laboratory procedure is described for measuring methane potentials of source-separated bio-organic municipal waste (BMW). Triplicate reactors with about 20 grams fresh material were incubated at 37℃ with 300 mL inoculum from Shenyang wastewater treatment plant and the methane production was followed over a 50 d period by regular measurement of methane on a gas chromatograph. At 37℃, the methane production efficiency of source-separated BMW and individual waste materials was: starch > BMW > protein > food oil > fat > paper. For the source-separated BMW, starch, protein, food oil, fat and paper, the methane potential (CH_4/VS) of 218.15, 209.11, 194.20, 238.86, 257.82 and 131.41 mL/g were found, and ultimate biodegradability of 6 difference materials were 67.73%, 72.88%, 65.84%, 78.38%, 74.11% and 47.98%, respectively.

Key words: source separation; bio-organic municipal waste; methane; laboratory measurement

近 10 年城市生活垃圾的年平均增长速率为 8.98%, 垃圾中有机成分也在明显增加^[1]. 在沈阳地区, 根据中德合作开展的“沈阳市城市生物有机垃圾资源化与能源化利用”项目为期 1 a 的垃圾组分研究表明, 沈阳市城市生活垃圾中有机垃圾约为 76% 左右^[2]. 因此如何资源化与能源化利用生物有机垃圾已成为当前研究的重点. 在我国, 城市生物有机垃圾厌氧消化处理主要集中混合组分总体气体产量的研究阶段, 对生物有机垃圾各组分的产气潜能很少涉及, 本研究对沈阳市示范小区源分类后城市生物有机垃圾进行厌氧消化处理, 重点分析源分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化的产甲烷潜能及其最终生物降解率.

1 材料与方法

1.1 实验装置

本实验采用自行设计的厌氧消化反应器, 图 1 所示, 实验装置由 2 个广口瓶(1 L)和 1 个容量瓶(1 L)组成, 分别作为原料消化罐、沼气集气瓶和出水

收集瓶, 用抗老化处理的胶皮管连接, 组成一套气体连通装置. 装置在连接时, 务必保证气密性.

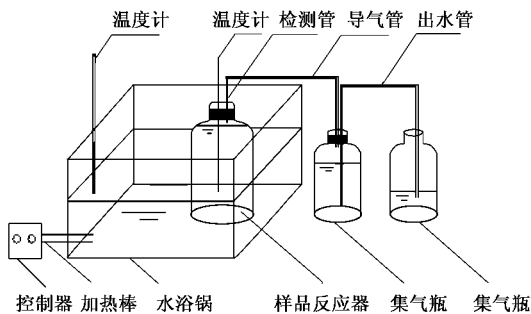


图 1 厌氧消化实验装置

Fig.1 Schematic of anaerobic digestion

消化液的 pH 用精度为 ± 0.01 数字型酸度计测

收稿日期: 2007-08-11; 修订日期: 2007-10-08

基金项目: 辽宁省科技厅中德国际合作项目(2006R41, 2004229002); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-07-0564); 辽宁省高校优秀人才计划项目

作者简介: 冯磊(1979~), 男, 硕士, 讲师, 主要研究方向为环境系统工程、有机垃圾资源化与能源化利用, E-mail: fl_iceee@163.com

量.沼气的成分由气相色谱(GC-14B)测得.

1.2 实验材料

沈阳市城市生活垃圾组成见表 1^[2]. 本实验所采用的城市生物有机垃圾来自参与“沈阳市城市生物有机垃圾资源化与能源化利用”活动的示范家庭,经粗略过滤去除大块杂质,将收集到的生物有机垃圾在实验室进行充分的混合,通过绞肉机将其切割

尺寸为 1 cm×1 cm×0.5 cm 后即为样品;淀粉、纸、蛋白质、动物脂肪及食用油等均从生物有机垃圾中挑取的标准物质,干物质重量由鼓风干燥箱在 105℃恒温 24 h 测得,有机质含量由高温马弗炉 550℃恒温 4 h 测得,具体数据见表 2;接种体来至沈阳市北部污水处理厂厌氧消化污泥,经过 3 个月的驯化后使用.

表 1 沈阳市城市生活垃圾的组成(质量分数)/%

Table 1 Ingredient of Shenyang MSW/%									
有机垃圾	塑料	纸类	玻璃	纤维	金属	危险废物	复合物	惰性物质	其余
76.46	9.89	3.35	1.88	1.85	0.67	0.44	2.31	0.42	2.73

表 2 源分类生物有机垃圾及各组分的主要参数/%

Table 2 Characteristics of the source-separated BMW and individual waste materials/%						
项目	有机垃圾	淀粉	纸	蛋白质	动物脂肪	食用油
干重	30.55	67.80	94.75	74.20	81.64	100.00
有机质	71.33	90.25	78.98	85.35	82.37	97.12

1.3 实验方案

本实验使用 21 个消化反应器(体积,1 L),共做 7 组实验,每组实验做 3 个平行样品,结果取平均值.除 1 组实验中只加入 300 mL 接种污泥,不加入其他样品外,其他 6 组加入同浓度等体积接种体的同时,加入 20 g 样品.实验中加入 20 g 样品是考虑消化罐的物料负荷,过多的物料分解产生的有机酸会降低消化液的 pH 值,影响沼气的产出.7 组实验均用自来水定容 1 L,反应器用蜡密封好后将其放入电热恒温水浴锅中,在 37℃条件下恒温培养 50 d^[3].

消化液的 pH 值用注射器提取,由数字型酸度剂测试后再注回反应器内,其测量为每日 1 次.当 pH 值低于 6.8~7.0 时,选择碳酸氢钠(NaHCO₃)为调节剂,使消化液 pH 值保持在 7.0 以上.

沼气的产量由其排水量测得,其测量为每日 1 次.沼气的成分累计分析.

1.4 数据分析与计算

(1)产气量换算

测量沼气气体体积(X_m)时,相应记录实际温度(t_m)和压力(P_m),根据公式(1)可以计算出标准状态下(标准温度: $t_{Standard}$,标准压力: $P_{Standard}$)沼气体积(X_{STP})^[3],标准状态下气体体积用 N 表示,

$$X_{STP} = X_m \cdot t_{Standard} \cdot P_m / (t_m \cdot P_{Standard}) \quad (1)$$

(2)城市生物有机垃圾及各组分产气潜能

根据实验产气量及投加底料的有机分含量计算甲烷产气潜能:

甲烷产气潜能 = 产气量/底料有机物质量 (2)

(3)城市生物有机垃圾生物能产量

沼气产能应用测量单位质量沼气高热值(根据体积比)计算,沼气的组成主要包括 CH₄ 和 CO₂,忽略痕量气体.根据甲烷气体在 20℃和 1 个标准大气压条件下(假设为理想状态下)的高热值,计算沼气在 0℃和 1 个标准大气压条件下的高热值^[4,5].

(4)厌氧最终生物降解率(UAB)

城市生物有机垃圾厌氧最终生物降解率根据公式(3)得到^[4].

$$UAB = \frac{(\text{总有机质} - \text{剩余有机质})}{\text{总有机质}} \times 100\% \quad (3)$$

厌氧条件下非可生物降解率(R_f)可以由质量平衡求得,如公式(4)^[4].

$$R_f = 1 - UAB \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 源分类生物有机垃圾及其各组分甲烷产量

经过 50 d 的厌氧消化实验,BMW 及其各组分甲烷产量根据公式(1)、(2)计算后结果见图 2 和表 3.由结果看出:只有源分类生物有机垃圾和淀粉在反应初期有气体产生,其中淀粉产气速率最快,在反应第 1 d 就有气体产出,第 3 d 产气进入高峰期,在第 5 d 达到最大日产气量(CH₄/VS)为 58.91 mL/g,反应在第 14 d 结束,淀粉最终产气潜能(CH₄/VS)为 209.11 mL/g;同淀粉相比,BMW 在第 4 d 开始进入

产气高峰期,在第 6 d 达到最大日产气量(CH_4/VS),为 32.32 mL/g,反应在第 26 d 结束,其最终产气潜能(CH_4/VS)为 218.15 mL/g.

其他 4 种底料:纸、蛋白质、脂肪及食用油,在反应初期气体产量较少,食用油在反应第 5 d 产气才明显增加,第 13 d 开始进入高峰期,第 16 d 达到最大日产气量,为 21.79 mL/g,反应在第 26 d 结束,食用油最终产气潜能(CH_4/VS)为 238.86 mL/g;蛋白质及脂肪的产气特性同食用油类似,反应初期气体产量较少,分别在第 12 d 和第 15 d 进入高峰期,第 15 d 和 19 d 达到最大日产气量(CH_4/VS)为 23.27 和 15.91 mL/g,反应在第 24 和 40 d 结束,蛋白质及脂

肪最终产气潜能(CH_4/VS)为 194.20 和 257.82 mL/g. 纸的产气特性最为特殊,前 30 d 同蛋白质、脂肪和植物油的产气特性类似:反应初期气体产量较少,第 6d 产气明显增加,第 9 d 达最大日产气量(CH_4/VS)为 23.36 mL/g,随后产气量明显减少,当反应进行到 40 d 时,产气量有所增加,增加幅度小于前一个高峰,其最终产气潜能(CH_4/VS)为 131.41 mL/g.

2.2 厌氧消化过程 pH 变化趋势

BMW 及其各组分厌氧消化过程中 pH 值变化趋势见图 3. 由图 3 可以看出: BMW、淀粉和蛋白质 3 种底料在厌氧消化初期,pH 值较低,4.5~5.2 之间,其中 BMW、淀粉的 pH 值达到 4.5 左右,为防止过低

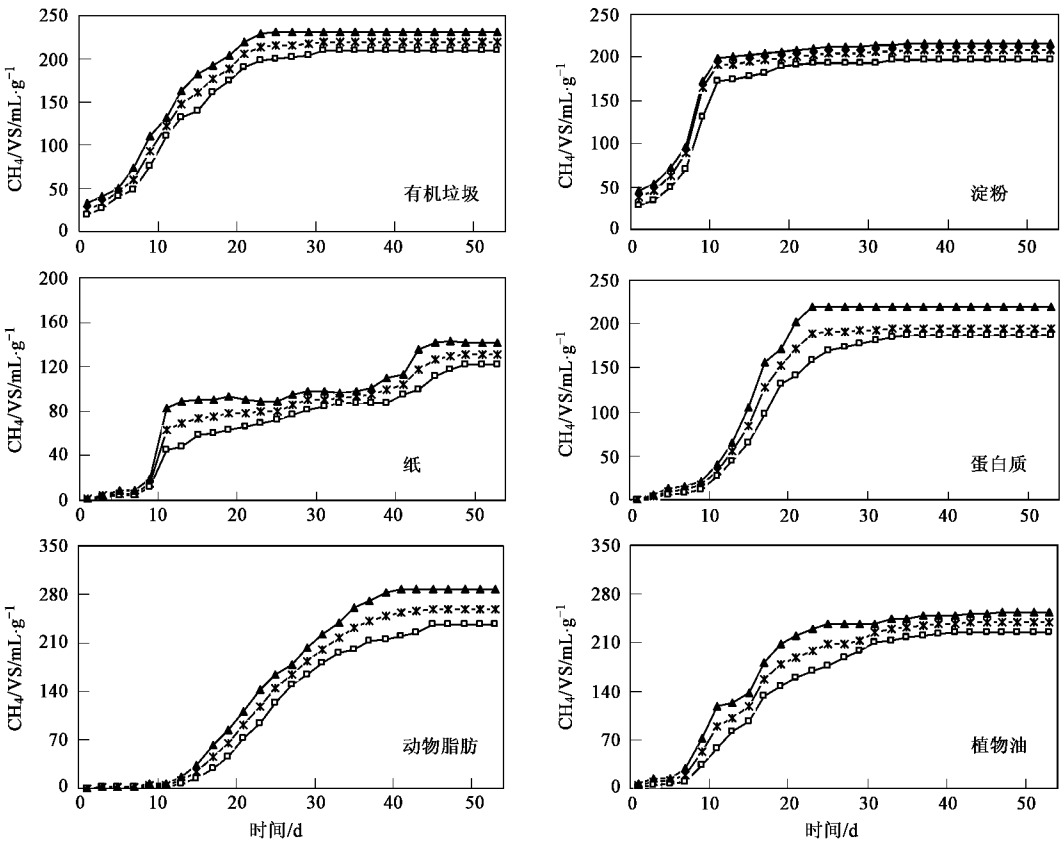


图 2 源分类生物有机垃圾及各组分 3 组甲烷潜能趋势(不含接种体)
Fig.2 Curve of triplicate methane production from source-separated BMW and individual waste materials

表 3 源分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化产气特性						
Table 3 Characteristic of methane production from source-separated BMW and individual waste materials in AD						
底料成分	开始产气时间 (第 n 天)	产气高峰期 (第 n_1 到 n_2 天)	最大日产气量时间 (第 n 天)	最大日产气量 /mL·g ⁻¹	产气结束时间 (第 n 天)	最终产气潜能 /mL·g ⁻¹
有机垃圾	1	4~20	6	32.32	26	218.15
淀粉	1	3~8	5	58.91	14	209.11
蛋白质	6	12~17	15	23.27	24	194.20
纸	6	6~10	9	23.36	47	131.41
动物脂肪	11	15~25	19	15.91	40	257.82
食用油	5	13~18	16	21.79	26	238.86

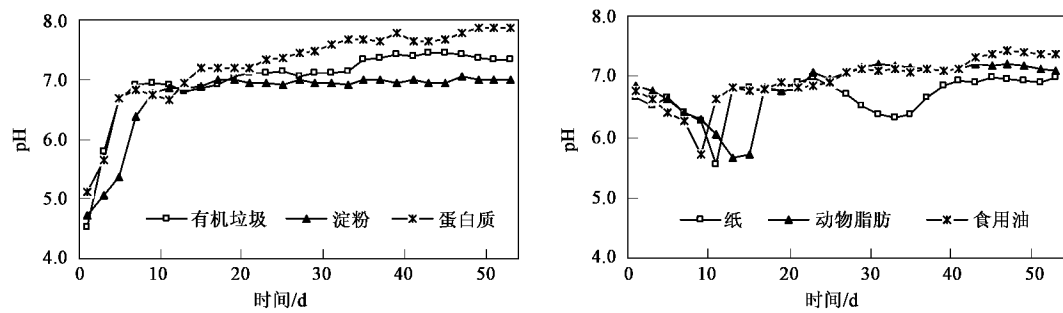


图3 源分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化过程中 pH 变化趋势

Fig.3 Curve of pH from source-separated BMW and individualwaste material in AD

的 pH 值对产甲烷杆菌的毒害作用,本实验在反应的第 2、4、6 d 向 3 个底料分别投入 2 g NaHCO_3 ,逐渐调整 pH 值到 6.8 以上,在以后的消化过程中,三者的 pH 值持续在 6.8~7.8 之间,其中蛋白质的 pH 值最高,7.8 左右;而纸、脂肪和食用油 3 种底料在厌氧消化初期,pH 值相对较高,6.5~6.8 之间,随着消化反应的进行 pH 值逐渐下降,在反应的 12 d 达到最低,5.5 左右.同上述原因,在第 12、14 d 向 3 个底料分别投入 2 g NaHCO_3 ,逐渐调整 pH 值到 6.8 以上,在以后的消化过程中,脂肪和食用油的 pH 值持续在 6.8~7.5 之间;纸的 pH 值在消化反应的第 38 d 又出现一个下降,为 6.5 左右,此时又投入 2 g NaHCO_3 ,调整 pH 值到 6.8 以上,在以后的消化过程中 pH 值持续在 6.8~7.8 之间.

2.3 厌氧消化过程甲烷浓度变化趋势

由图 4 可以看出,在整个厌氧消化过程中甲烷气体的浓度呈先增加,后降低的趋势.在消化的起始

阶段,所有物料的甲烷浓度都很低,约为 30%~40%左右,随着产气量的增加,甲烷气体浓度逐渐增加,生物有机垃圾、淀粉、蛋白质、纸、脂肪及食用油分别在反应的第 21、11、22、23、33 和 28 d 甲烷浓度最大时达到 70%~80%,消化反应后期浓度回落到 35%左右.其甲烷浓度平均浓度约为 50%~55%左右,同其他国外研究结果接近,见表 3.根据本文 1.4 中式(3)计算其生物能范围为 17.58~19.34 MJ/m^3 .

2.4 源分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化生物降解率

分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化的最终生物降解率和非可生物降解率通过公式(3)、(4)求得.由图 5 可见,随着消化反应的进行,BMW、淀粉、纸、蛋白质、脂肪及食用油 6 种物料的厌氧生物降解率分别为 67.73%、72.88%、47.98%、65.84%、74.11%和 78.38%,除纸的降解率较低外,其他 5 种物料的生物降解力同其他废物,如马铃薯(86%~91%)和

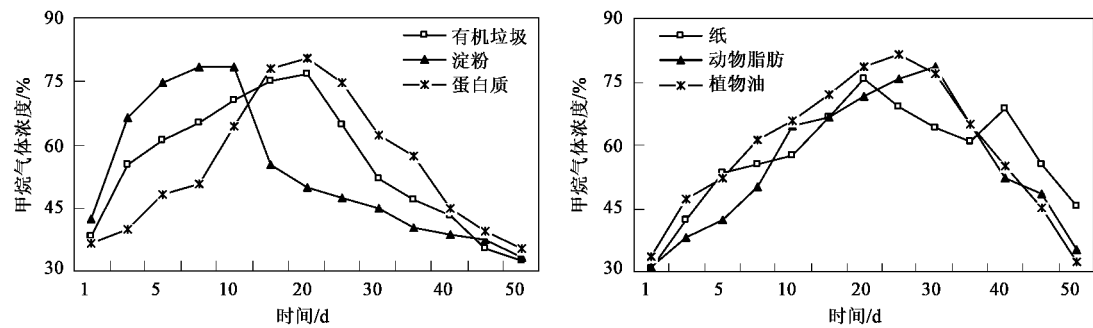


图4 源分类生物有机垃圾及各组分厌氧消化过程中甲烷气体浓度变化趋势

Fig.4 Curve of methane content from source-separated BMW and individual waste material in AD

表 3 实验沼气产量同其他底物沼气产量比较				
Table 3 Comparison of the present biogas yield from experimental with reported yields form other substrata				
底物	水果、蔬菜等 ^[6]	农田废物 ^[7]	餐厨垃圾 ^[8]	牛粪 ^[9,10]
甲烷浓度(体积分数)/%	50~60	59.90	60.84~61.17	50~62

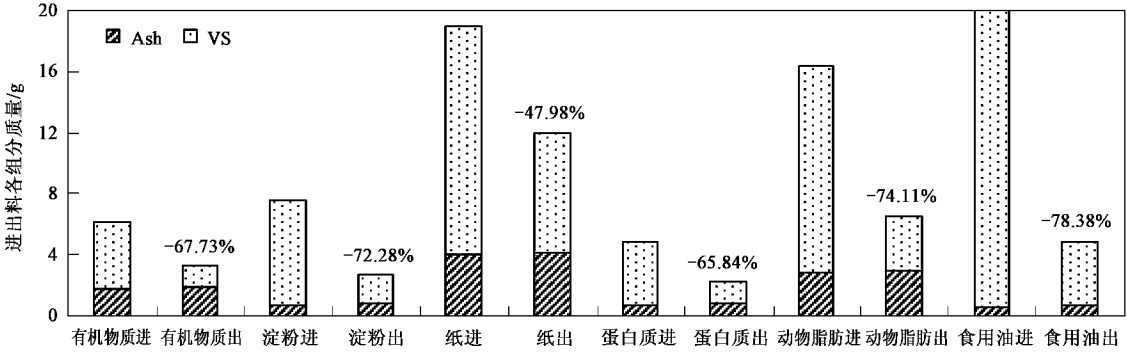


图 5 消化前后底物化学成分及最终厌氧生物降解率

Fig.5 Initial and digested substrate composition and ultimate anaerobic biodegradability

酿酒谷物(66% ~ 78%)的相当^[8~10]。

3 讨论

3.1 源分类生物有机垃圾及其各组分甲烷产量特性分析

结合图 2 和表 3 的比较可以看出, BMW 及其各组分中, 淀粉的产气速率最快, 反应 3 d 进入高峰期, 第 14 d 反应结束, 这主要是由于在厌氧条件下, 淀粉易被淀粉酶水解成乙酸和丁酸, 水解产生的小分子有机酸利于甲烷化完成, 所以甲烷产气速率最快; 同淀粉相比, BMW 成分比较复杂, 主要含有以剩菜、剩饭、蔬菜等为主的厨余垃圾, 而米饭、馒头、面包等都是淀粉等为主, 但也含有蔬菜等纤维素、半纤维素成分, 因此产气速率低于淀粉。蛋白质同食用油产气速率居中, 其中蛋白质水解会产生氨基酸, 氨基酸进一步水解会使发酵液氨浓度增加毒害甲烷菌, 本实验由于底料复合较低(20 g/L), 没有出现氨中毒现象, 但如果进行高浓度蛋白质厌氧消化处理时, 要考虑此问题。

食用油同脂肪比较, 脂肪的产气周期更长, 约 40 d, 潜能也更大, 这主要是由于动物脂肪分子结构更为复杂, 同食用油相比更不易水解, 因此要实现甲烷化过程需要更多的时间。纸的结构中 90% 以上是纤维素-半纤维素-木质素成分, 由于纤维素、半纤维素、木质素具有牢固的结晶构造, 酶分子及水分子难以侵入到内部中, 因此其结晶部分比无定形部分难降解, 限制了甲烷化过程, 而消化反应在第 40 d 再次增加的主要是由于纤维素等成分在 37℃ 和弱酸条件综合作用下进行二次水解, 所以消化反应得以进行。

总的来说, BMW 及其各组分在 37℃ 条件下, 厌

氧消化产气速率为: 淀粉 > BMW > 蛋白质 > 食用油 > 脂肪 > 纸(纤维素等), BMW、淀粉、蛋白质、食用油、脂肪和纸(纤维素等)最终甲烷化潜能(CH_4/VS)分别为: 218.15、209.11、194.20、238.86、257.82 和 131.41 mL/g。

3.2 厌氧消化过程 pH 结果分析

BMW、淀粉和蛋白质 3 种底料在厌氧消化初期, pH 值较低, 达到 4.5 ~ 5.2 的主要原因是由于其物质结果构成的。BMW、淀粉和蛋白质同纸、脂肪和食用油比较, 前者分子结构更松散, 易于同水解酶的结合而促进其水解, 因此反应初期 pH 值下降较快, 结合图 2 的产气特性, 在添加 NaHCO_3 调节 pH 值气体产量明显增加, 反应结束时蛋白质的 pH 值最高, 达到 7.8 左右的主要是由于蛋白质水解产物氨基酸进一步的分解产生铵盐, 消化液铵盐的累积造成 pH 值升高的原因。

而纸、脂肪和食用油 3 种底料由于分子结构相对复杂, 不利于水解酶的结合和进入。因此酸化缓慢, 在厌氧消化初期, pH 值相对较高, 6.5 ~ 6.8 之间。随着消化反应的进行, 在 37℃ 条件下, 底料开始分解酸化, pH 值逐渐降低到 5.5 左右, 添加 NaHCO_3 调节 pH 值后, 气体产量明显增加; 而纸的 pH 值二次下降很有可能是底料长时间(38 d)处在 37℃ 条件下, 在弱酸的作用下纤维素、半纤维素、木质素等成分致密的晶体结构开始松散, 利于水解酶进入, 促进二次酸化, 同时带来产气量。

3.3 厌氧消化过程甲烷浓度变化

在整个厌氧消化过程中甲烷气体的浓度呈先增加, 后降低的趋势, 这主要是由于底料中可被降解的有机物质在厌氧条件下逐渐水解, 产生有机酸, 促进甲烷化的完成; 而淀粉在反应第 11 d 甲烷气体浓度

最先达到最大值,80%左右,主要是由于淀粉相对于其他底料更易被水解,其水解产物醋酸和丁酸更利于甲烷化的形成,因此其甲烷最大浓度来的最快.而纤维素分子具有牢固的结晶构造,酶分子及水分子难以侵入到内部,起始阶段水解受到限制,其甲烷化过程也受到影响,所以甲烷浓度高峰期来得慢,并在后期出现二次高峰是由于纤维素二次水解造成的.源分类生物有机垃圾厌氧消化制取沼气对商业能源生产是一个不错的选择,但对于联合厌氧消化的最佳有机复合、高有机复合时的保留时间及工艺优化等方面有待进一步研究.

3.4 生物降解率

从源分类生物有机垃圾及其各组分厌氧生物降解率可以看出,37℃条件下,食用油的厌氧生物降解率最高,为 78.38%,脂肪次之,为 74.11%,而纤维素由于其分子结构致密,不易水解,因此其生物降解率最低,为 47.98%.

同时计算的非生物降解力也证实了生物有机垃圾在进行厌氧消化过程中,可生物降解的物质不能完全被转化成沼气,一部分有机物质在微生物生长和繁殖的过程中被利用,厌氧生物降解率和非可生物降解率取决于可生物降解物质的迁移途径.

4 结论

(1)BMW 及其各组分厌氧消化过程中,成分的不同直接决定厌氧消化特性的不同:在 6 种底料中,淀粉最容易分解,因此在消化过程中,其 pH 值下降最快,产气高峰期及沼气中甲烷浓度峰值来得最早,反应最先结束;而纸由于其成分中主要含有纤维素、半纤维素和木质素等成分不易分解,在消化过程中 pH 值下降最慢,产气高峰期及沼气中甲烷浓度峰值来得最晚,反应最后结束.

(2)在 37℃条件下,BMW 及其各组分厌氧消化产气速率为:淀粉 > BMW > 蛋白质 > 食用油 > 脂肪 > 纸(纤维素等),生物能范围为 17.58 ~ 19.34 MJ/m³;BMW、淀粉、蛋白质、食用油、脂肪和纸(纤维素等)甲烷潜能(CH₄/VS)分别为:218.15、209.11、194.20、238.86、257.82 和 131.41 mL/g,其厌氧生物降解率为:67.73%、72.88%、65.84%、78.38%、74.11%和 47.98%.

参考文献:

[1] 臧文超.我国城市生活垃圾现状与管理问题[J]. 环境保护, 1998,(8):41-43.

[2] 冯磊,Raninger B,李润东.沈阳市源分类有机生活垃圾堆肥研究[J]. 环境卫生工程,2006,55(1): 1-3.

[3] Hansen T L, Schmidt J E, Angelidaki I, *et al.* Method for determination of methane potentials of solid organic waste[J]. Waste Management, 2004, 24: 393-400.

[4] Rao M S, Singh S P, Singh A K, *et al.* Bioenergy conversion studies of the organic fraction of MSW: assessment of ultimate bioenergy production potential of municipal garbage[J]. Applied Energy, 2000, 66: 75-87.

[5] Culp Jr A W. Principles of energy conversion. McGraw-Hill series in mechanical engineering[M]. Singapore: McGraw-Hill, 1991. 521.

[6] Lane G. Laboratory scale anaerobic digestion of fruit and vegetable solid waste[J]. Biomass, 1984, 5: 245-59.

[7] Bartha M I. High solids anaerobic fermentation for biogas and compost production [J]. Biomass, 1988, 16: 173-182.

[8] Cho J K, Park S C, Chang H N. Biochemical methane potential and solid-state anaerobic digestion of Korean food wastes[J]. Bioresource Technology, 1995, 52: 245-253.

[9] Chynoweth D P, Turick C E, Owen J M, *et al.* Biochemical methane potential of biomass and waste feedstocks[J]. Biomass Bioenergy, 1993, 5(1): 95-111.

[10] Turick C E, Peck M W, Chynoweth D P, *et al.* Methane fermentation of woody biomass[J]. Bioresource Technology, 1991, 37: 141-147.