

易腐有机垃圾单级高固体厌氧消化实验研究

蒋建国¹, 吴时要¹, 隋继超¹, 王岩²

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 在中温(35 ~ 37℃)条件下, 对连续式单级高固体厌氧消化反应器处理易腐有机垃圾进行了试验研究, 连续试验时间达半年以上. 结果表明, 系统稳定运行时, 在进料 TS 为 24.79%、VS 为 23.06% 的情况下, 单位体积反应器产气效率最高达到 3.69 L/(L·d), 易腐有机垃圾的产气能力(以 VS 计)为 746.33 L/kg, 有机负荷(以 VS 计)达到 4.94 kg/(m³·d), 水力停留时间 47 d, 此时期处理效果理想; 试验启动之初易发生酸化, 其抑制情况严重, 出现 0 产气, 经碱性溶液调节后情况得到较好解决; 反应进行至 80 d 后产气速率降至最高速率的一半以下, 推断是氨氮浓度超过 2 000 mg/L 而产生氨氮抑制, 经过投加化学药剂和调节进料 C/N 抑制情况得到缓解.

关键词: 有机生活垃圾; 厌氧消化; 高固体; 酸化; 氨氮抑制

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-1104-05

Research on Single Phase High Solid Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Wastes

JIANG Jian-guo¹, WU Shi-yao¹, SUI Ji-chao¹, WANG Yan²

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Under mesophilic condition (35 °C), a bench-scale experiment based on high solid anaerobic digestion process was conducted in a fed-batch single phase reactor to treat the OFMSW. The experiment has lasted for more than half a year and significant results were obtained. At the start-up stage, acidification occurred and showed large inhibition to gas production and the gas production rate once dropped to 0. After pH conditioning, the system has recovered and began to stably running. In this period, gas production rate reached 746.33 L/kg volatile solids (VS) [3.69 L/(L·d)] when the total solids (TS) content of the feeding waste was 24.79% and the VS content was 23.06%. The organic loading rate and hydraulic retention time(HRT) was 4.94 kg/(m³·d) and 47 d respectively. However, with time went by, accumulated ammonia exceeded its limited value, which is deduced as 2 000 mg/L, and the gas production rate dropped below half of the maximum value. By adding chemicals to diminish the amount of ammonia and adjusting the C/N of the feeding, inhibition was relaxed and gas production rate increased gradually.

Key words: OFMSW; anaerobic digestion; high solid; acidification; ammonia inhibition

城市生活垃圾中所含有的有机组分含水率高而热值低, 不利于焚烧发电, 填埋则会大量占据库容, 而且它又是填埋场气体和渗滤液的主要产生源. 厌氧消化(anaerobic digestion, AD)技术是利用生物方法对废物进行处理, 在去除有害物质的同时产生可再生能源, 消化污泥处理后可作为有机肥使用, 对于易腐有机垃圾的处理是一种可行的替代技术. 传统的 AD 技术所采用的含固率通常为 4% ~ 8%, 而高固体厌氧消化(high solid anaerobic digestion, HSAD)技术所用的含固率能达 20% 以上, 进料加水稀释量很少甚至不用, 反应器的负荷及产气率均比传统的高, 后续处理相对简单, 因此获得越来越多的应用. 据 Baere 等^[1]的调查, 至 2000 年, HSAD 技术在废物消化处理总量中已占 54%.

国内外对易腐有机垃圾的 AD 处理都有较多的研究. Krzystek 等^[2]比较了 AD 与好氧堆肥处理有机

生活垃圾, 在 20 多天的试验后发现 AD 处理有更好的处理效果; 刘会友等^[3]介绍了厨余垃圾的 AD 处理情况并作了为期 40 d 的试验研究, 证明了此法的适用性; Bouallagui^[4]和 Wang 等^[5]分别研究了两阶段式消化系统处理城市有机垃圾的处理效果及产气情况; Zhang 等^[6]通过采用吸收消化系统中产生 CO₂ 的方法, 获得了比常规 AD 更好的处理效果. 另外, 有学者研究了 2 种有机垃圾的共消化效果, Sosnowski 等^[7]比较了不同比例的有机垃圾与污水厂污泥的共消化情况, Edelman 等^[8]在采用有机垃圾与污泥的共消化研究中发现其产能效果有明显的增加. 然而, 大部分研究为序批式的, 持续时间较短, 普遍在几天

收稿日期: 2007-04-07; 修订日期: 2007-05-16

基金项目: 科技部中意合作基金项目(SIF); 科技部重大国际合作项目(2006DFB93580)

作者简介: 蒋建国(1970 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废物处理处置与资源化技术, E-mail: jianguo@ mail. tsinghua. edu. cn

到几十天,缺乏连续运行的研究,反应积累所产生的影响也很少完全表现出来,而对于长时间的运行效果变化、反应积累情况等报道较少.因此,本文对连续式单级高固体厌氧消化处理易腐有机垃圾进行连续试验研究,并增长试验时间至超过半年,以考查反应长期运行时系统的变化情况,以期工程应用提供有益的参考.

1 材料与方法

1.1 有机生活垃圾的制备

为保证易腐有机垃圾的代表性和稳定性,试验所用的易腐有机垃圾是参考校园厨余垃圾组成,并考虑国内有机生活垃圾组成^[9]自行制备的,垃圾中主要包括米饭、蔬菜、肉类、豆类、油、盐等,另外还有一定比例的纸张和庭院垃圾,各组分所占比例见表1.蔬菜等在粉碎机中粉碎后与其他组分充分混合均匀,然后置于冰箱中4℃保存.制备的易腐有机生活垃圾的性质见表2.进料前取出垃圾恢复至室温,不加水稀释,与当日收集的渗滤液混合后直接由进料口投料.

表1 自配易腐有机垃圾组分
Table 1 Components of the OFMSW prepared

组分	米饭	蔬菜	肉类	豆类	植物油	食盐	纸张	庭院垃圾
质量分数/%	43.53	29.14	12.35	3.57	0.90	0.87	5.80	3.84

表2 自配易腐有机垃圾性质
Table 2 Characteristics of the OFMSW prepared

TS/%	VS/%	C/N	密度/g·mL ⁻¹
24.79	23.06	14.18	1.012

1.2 试验条件与操作

试验在自行设计的厌氧消化反应器^[9]中进行

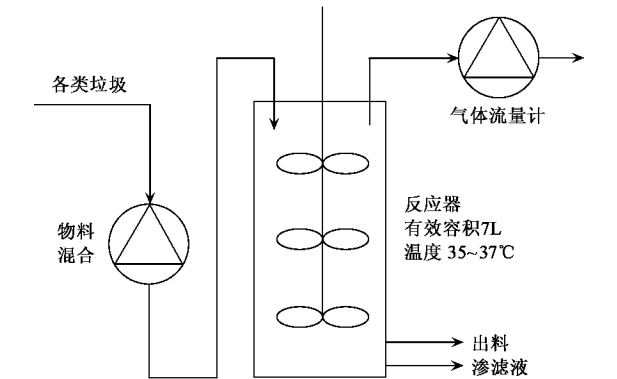


图1 试验装置工艺流程

Fig.1 Schematic diagram of AD experiment equipment

(见图1),有效容积为7 L.其顶部中心有搅拌轴插入孔,以水封设计隔绝空气,底部设有多孔板,孔径为4 mm,空隙率约为10%.电动搅拌器每4 h搅拌10 min,转速为120 r/min.反应在中温条件下进行,温度控制在35~37℃.

接种污泥取自高碑店污水处理厂消化池,其TS为6.01%,VS为1.28%.接种污泥与垃圾按体积比约9:1混合后装入反应器,最初的固体浓度控制在4%~8%左右,稳定后逐步提高固体浓度至目标值20%~30%^[10].稳定运行时每隔24 h出料1次,随后进料,维持反应器内的物料平衡,进料量为150 g/d.其它时期根据反应器每日的产气情况、反应器内pH等指标的变化调整易腐有机垃圾投加量.

1.3 监测参数与分析方法

试验主要监测指标包括垃圾的含固率(TS)、挥发性固体(VS)、反应器内料液的pH、气体组分等常规指标,以及氨氮浓度、元素组成等非常规指标.TS采用烘干法(105℃)测定,VS使用马弗炉(600℃)测定;pH采用pH计直接测定;氨氮浓度使用纳氏试剂分光光度法进行测定;气体成分及其含量采用气相色谱仪测定.厌氧消化所产生的气体由湿式气体流量计测定记录.

2 结果与讨论

2.1 试验结果

试验持续时间为192 d.主要考察了过程中的累计产气量与产气速率、VS去除率、pH和氨氮浓度的变化.试验结果见图2~5.

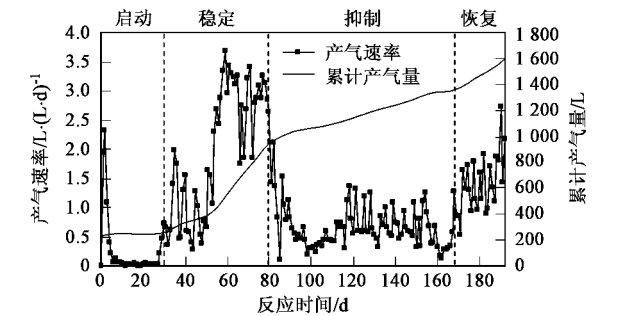


图2 累计产气量与产气速率变化

Fig.2 Cumulative gas production and variation of gas production rate

2.2 处理效果分析

2.2.1 产气情况分析

利用HSAD处理技术的其中一个重要优点是可以将垃圾中的有机组分转化成沼气,所以本研究也以产气速率作为反应器处理效果评价的一个主要指

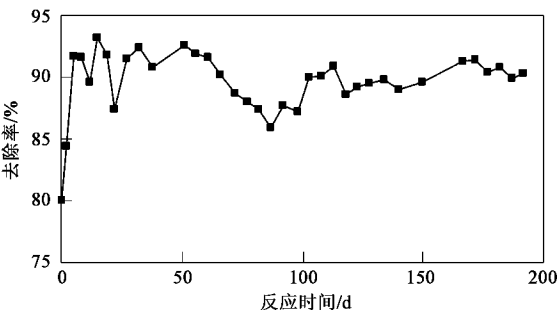


图3 试验过程中 VS 去除率变化

Fig.3 Variation of removal of VS in the whole period

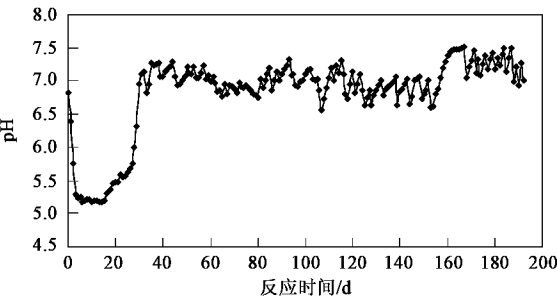


图4 试验过程中 pH 变化

Fig.4 Variation of pH in the whole period

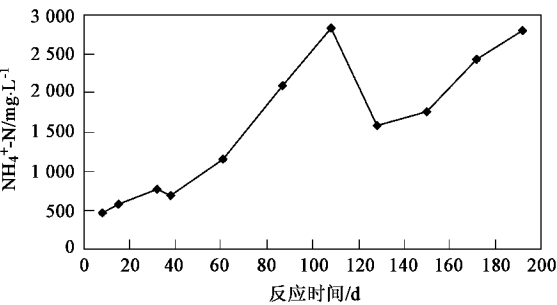


图5 试验过程中 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 变化

Fig.5 Variation of $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ in the whole period

标.试验过程的累计产气量及产气速率见图2.从累计产气量曲线可以看出,反应过程可粗分为4个阶段:启动、稳定、抑制和恢复.启动初期出现短暂的高产气,主要是由接种污泥贡献的.随后由于酸化使产气情况不佳.通过对回流液 pH 的调节,在持续约 25 d 后产气速率才有小幅度的回升,反应情况逐渐好转.

随着运行情况趋向稳定,产气速率也攀升至反应过程中的最高水平,单位反应器产气速率最高达到 3.69 L/(L·d),易腐有机垃圾的产气能力(以 VS 计)为 746.33 L/kg.总体保持在 2 L/(L·d)以上,在累

计产气量曲线上表现为一段斜率较大的曲线.此值比 Zhang 等^[6]利用序批式的厌氧消化反应器并采取气相碳吸收技术后所得的产气速率[2.5 L/(L·d)]更高.试验第 81 d 开始,累计产气量曲线的斜率变缓,产气速率出现明显下降,在约 20 d 的时间内降至不到 0.7 L/(L·d),最低曾降至 0.2 L/(L·d).此后产气速率保持在相对低的水平,主要在 0.8 L/(L·d)左右上下摆动,考察氨氮浓度变化曲线(图 5)推断是由氨氮抑制造成.试验末期,通过采取适当的措施,累计产气量曲线斜率有一定的增加,即产气速率有回升,最高恢复至 2.73 L/(L·d).沼气中甲烷含量维持在 55%左右.

2.2.2 有机物的降解

图 4 反映了试验过程中 VS 的去除情况.可以看到,反应开始后,VS 的去除率就处于较高的水平.除反应初期外,试验整个过程中 VS 的去除率都在 85%以上,最高达 93.2%.在反应器运行趋向稳定时,OLR 也逐渐提高,最高达到(以 VS 计)4.94 g/(L·d),但 VS 的去除率有所下降,从 92.6%降至 85.9%,符合有机质去除率随反应器 OLR 升高而降低的一般规律.尽管如此,去除率仍属于高水平,由此换来了相对更短的 HRT(47 d).

经过一段产气高峰以后,系统出现抑制,因此,降低了 OLR 以促进系统的恢复.此时 OLR 约为 1 g/(L·d),仅为最高峰的 20%左右.OLR 的降低使 VS 的去除率逐渐升高至 90%左右,与最低值差约 5%.从结果可以看出,OLR 的变化对系统中 VS 的去除率影响较小,因此在满足去除率的情况下可以调高 OLR 以尽量缩短 HRT.

2.3 影响因素分析

2.3.1 酸化对系统的影响及其应对方法

酸化一般出现在反应初期或 OLR 突然升高的时候,进料有机物水解后产生的有机酸无法及时被分解为甲烷和二氧化碳等气体而造成酸积累,从而导致 pH 下降.由图 2 可以看到,反应开始至 20 d 左右,pH 处于极低的水平,连续几天在 5.2 左右,大大脱离了产甲烷菌的最佳 pH 范围(6.5~7.2)^[9].显示有机酸在积累,出现酸化现象,抑制了产甲烷菌的生长,其影响表现为产气速率极低.与图 1 作对比可以看出,酸化期间系统产气速率接近 0,说明酸化对系统产气有极大的负面影响,亦证明了 pH 是反映系统状态的一个重要指标.

酸化造成的抑制若不采取人为措施解决将需要很长的自恢复时间.Zhang 等^[11]在研究 pH 对厌氧消

化的影响中发现, pH 为 7 时厌氧消化处理效果最好, 因此试验中采用浓氢氧化钠溶液调节当日回流渗滤液的 pH 至 7 后回流, 以逐步抵消有机酸积累的影响. 经过约 10 d 的调节后, 在第 30 d, 系统的 pH 恢复至 7 以上, 产气速率也有回升.

此后 pH 基本在 6.5~7.5 之间保持规律性地上下摆动, 反映了进料后有机酸的产生与分解过程, 也说明了系统内各菌种数量比例较均衡.

2.3.2 氨氮对系统的影响及其应对方法

试验过程中氨氮的浓度变化如图 5. 从中可见, 系统中的氨氮浓度从反应开始便逐渐升高, 在 110 d 左右达到最高值 2 841.4 mg/L. 同时, 其升高的速度也是逐步加快, 其中 60~110 d 升高的速度最快, 氨氮浓度平均每天增加 35.8 mg/L. 造成此现象的原因可能是由于氨氮浓度的升高抑制了产甲烷菌的活性, 使其新陈代谢减慢, 有机物及营养物质的使用率下降, 剩余量则随之升高. 据报道, 对于长期运行驯化的反应系统, 氨氮浓度为 2 000 mg/L 将使产甲烷菌的活性降低 10%^[12], 另有报道指出氨氮浓度在 5 000 mg/L 左右时产气效率会下降约 40%^[13]. 对比图 2 可以看到, 氨氮过度积累期间本试验系统的产气速率也出现大幅地下降, 产气速率约只有最高峰值的 1/4. Hansen 等^[14]在利用 AD 处理含氮量较高的猪粪时也出现了类似的抑制情况. 但在此情况下系统仍能较稳定的运行, 此状态可称谓“抑制的稳定状态”^[15].

经过约 20 d 的观察, 发现抑制情况无法通过系统自身解决. 张波等^[15]指出加水稀释及调节进料 C/N 可以解决该问题, 另有学者提议使用化学沉淀^[16]和矿物吸附法^[17]. 试验中采用了 2 种方法: ①投加十二水磷酸一氢钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)和六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)直接去除氨氮; ②在进料中加入葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)以调节其 C/N, 减少投入系统的相对氮量. 该措施效果明显, 到 130 d 左右时氨氮浓度便下降至 1 582.1 mg/L. 但停止措施后氨氮浓度又重新攀升, 且投药量较大, 经济性较差, 因此宜寻找更合适的方法. 与产气速率曲线比较可发现, 即使氨氮浓度已经下降, 产气速率却没有立即回升, 而是在 30 d 左右后才升高, 可以推测这是因为生物反应所共有的滞后性. 回升后的产气速率最高值只有 2.73 L/(L·d), 与高峰时有一定差距.

氨氮抑制持续时间长, 毒性大, 一旦发生, 系统很难恢复到原来高效的运行状态, 因此有必要及时监测氨氮浓度的变化情况, 做好预警工作, 以便对抑

制情况的出现能有即时的反应, 从而保证厌氧消化反应器的处理能力与运行效率.

3 结论

(1)采用中温连续式单级高固体厌氧消化反应系统处理易腐有机垃圾的试验表明, 在系统稳定阶段可取得高达 93.2% 的有机物去除率及 3.69 L/(L·d)的产气速率, 证明高固体厌氧消化处理技术对易腐有机物质含量高的垃圾的适用性.

(2)试验初期系统 pH 降至 5.2 左右, 出现酸化, 通过调节每日回流渗滤液的 pH 至 7 的方法解决了该问题.

(3)试验运行至第 80 d 后出现严重的氨氮抑制问题, 产气速率仅为最高值的 1/4 左右, 这是长时间连续运行时的主要问题之一. 采用投加药剂去除氨氮及调节进料 C/N 对缓解氨氮抑制问题有正面效果. 但此方法经济性较差, 宜寻找更佳的控制方法并做好预警措施.

参考文献:

[1] Baere L D, Vandevivere P. Types of anaerobic digesters for solid wastes [EB/OL]. www.ees.adelaide.edu.au/pharris/biogas.
[2] Krzystek L, Ledakowicz S, Kahle H, et al. Degradation of household biowaste in reactors[J]. Journal of Biotechnology, 2001, 92: 103-112.
[3] 刘会友, 王俊辉, 赵定国. 厌氧消化处理餐厨垃圾的工艺研究[J]. 能源技术, 2005, 26(4): 150-154.
[4] Bouallagui H, Torrijos M, Godon J J, et al. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance[J]. Biochemical Engineering Journal, 2004, 21: 193-197.
[5] Wang J Y, Xu H L, Zhang H, et al. Semi-continuous anaerobic digestion of food waste using a hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(4): 169-174.
[6] Zhang B, He Z G, Zhang L L, et al. Anaerobic digestion of kitchen wastes in a single-phased anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) with gas-phased absorb of CO₂ [J]. Journal of Environmental Sciences, 2005, 17(2): 249-255.
[7] Sosnowski P, Wiczorek A, Ledakowicz S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes[J]. Advances in Environmental Research, 2003, (7): 609-616.
[8] Edelman W, Engeli H, Grandenecker M. Co-digestion of organic solid waste and sludge from sewage treatment[J]. Water Science & Technology, 2000, 41(3): 213-221.
[9] 隋继超, 蒋建国, 吴时亚, 等. 有机垃圾单级高固体厌氧消化启动实验研究[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 684-688.
[10] 蒋建国. 固体废物处理处置工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
[11] Zhang B, Zhang L L, Zhang S C, et al. The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two-phase anaerobic digestion[J]. Environmental Technology, 2005, 26(3): 329-339.

- [12] Lay J J, Li Y Y, Noike T, *et al.* Analysis of environmental factors affecting methane production from high-solids organic waste [J]. Water Science & Technology, 1997, **36**(6-7): 493-500.
- [13] Shihwu Sung, Liu T. Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion[J]. Chemosphere, 2003, (53):43-52.
- [14] Hansen K H, Angelidake I, Ahring B K. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia[J]. Water Resources, 1998, **32**(1):5-12.
- [15] 张波,徐剑波,蔡伟民.有机废物厌氧消化过程中氨氮的抑制性影响[J].中国沼气,2003,**21**(3):26-28.
- [16] 刘小澜,王继徽,黄稳水,等.化学沉淀法去除焦化废水中的氨氮[J].化工环保,2004,**24**(1):46-48.
- [17] Chika Tada, Yingnan Yang, Toshiaki Hanaoka, *et al.* Effect of natural zeolite on methane production for anaerobic digestion of ammonium rich organic sludge[J]. Bioresource Technology, 2005, **96**:459-464.