

含水率对生活垃圾甲烷化过程的影响

瞿贤^{1,2}, 何晶晶^{1*}, 邵立明¹, Bouchez Théodore²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092;

2. Cemagref-HBAN, parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony cedex, France)

摘要: 采用批式实验, 通过分析产气量和气、液相组成的变化, 比较了含水率分别在 35%、65%~70% (田间持水率)、80% 和 >95% (饱和含水率) 的条件下, 不同食物类废物和纤维素类废物含量的典型法国生活垃圾和中国生活垃圾以及纤维素类废物厌氧产甲烷过程的差异. 结果表明, 对于含易腐有机物的生活垃圾, 提高含水率能够削弱 VFA 等中间产物对水解酸化和甲烷化的抑制作用; 典型法国生活垃圾大量产甲烷所需的含水率不应低于 80%, 而有机物含量更高的典型中国生活垃圾直至含水率达到 96% 时, 反应体系内快速产甲烷过程才能得以进行; 同时, 提高生活垃圾的含水率也有利于加速其厌氧产甲烷过程和提高甲烷的最终产量, 含水率 >95% 的法国生活垃圾反应体系的最终甲烷产量是含水率为 80% 时产量的 1.6 倍. 而对于纤维素类废物, 提高含水率则能改善水分在水解和酸化过程中的可获得性, 从而增大甲烷化的底物可获得量, 含水率 >95% 的纤维素类废物反应体系的甲烷最终产量是含水率为 65% 时产量的 3.8 倍.

关键词: 含水率; 生活垃圾; 食物类废物; 纤维素类废物; 厌氧甲烷化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)03-0918-06

Effect of Moisture Content on Anaerobic Methanization of Municipal Solid Waste

QU Xian^{1,2}, HE Pin-jing¹, SHAO Li-ming¹, Bouchez Théodore²

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Cemagref-HBAN, parc de Tourvoie, BP 44, 92163 Antony cedex, France)

Abstract: Biogas production, gas and liquid characteristics were investigated for comparing the effect of moisture content on methanization process of MSW with different compositions of food waste and cellulosic waste. Batch reactors were used to study the anaerobic methanization of typical Chinese and French municipal solid waste (MSW) and cellulosic waste with different moisture content, as 35%, field capacity (65%~70%), 80%, and saturated state (>95%). The results showed that for the typical Chinese and French waste, which contained putrescible waste, the intermediate product, VFA, was diluted by high content of water, which helped to release the VFA inhibition on hydrolysis and methanization. Mass amount of methane was produced only when the moisture content of typical French waste was higher than 80%, while higher content of moisture was needed when the content of putrescible waste was higher in MSW, as >95% for typical Chinese waste. Meanwhile the methane production rate and the ultimate cumulated methane production were increased when moisture content was leveled up. The ultimate cumulated methane production of the typical French waste with saturated state was 0.6 times higher than that of the waste with moisture content of 80%. For cellulosic waste, high moisture content of cellulosic materials contributed to increase the attachment area of microbes and enzyme on the surface of the materials, which enhance the waste hydrolysis and methanization. When the moisture content of the cellulosic materials increased from field capacity (65%) to saturated state (>95%), the ultimate cumulated methane production increased for 3.8 times.

Key words: moisture content; municipal solid waste(MSW); food waste; cellulosic waste; anaerobic methanization

生物反应器填埋技术是生活垃圾填埋工艺的发展方向^[1], 其核心是通过外加水, 提高填埋层内垃圾的含水率, 改善填埋层内液相污染物和微生物群落的传递与分布^[2]. 国外的实验室研究和现场监测结果表明, 通过渗滤液循环回灌, 可以促进填埋垃圾的厌氧甲烷化, 加速填埋垃圾的降解^[1,3-5].

食物类和纤维素类废物是生活垃圾中主要的物质组分, 而这 2 种物质组分含量的差异是发达国家与发展中国家生活垃圾物质组成差异的主要体现^[6,7]; 各种生物物质组分性质的不同, 也使得环境因素如含水率等对生活垃圾厌氧降解的贡献存在显著

差异. 典型发达国家生活垃圾在应用渗滤液原液循环回灌技术的填埋体内能快速进入产甲烷阶段^[2], 而相同的操作方法却导致我国的生活垃圾填埋体酸化显著, 从而抑制生活垃圾的厌氧降解^[7,8].

本研究首次从生活垃圾的物质组成差异的角度出发, 通过分析产气量和气、液相组成的变化, 考察

收稿日期: 2008-04-06; 修订日期: 2008-05-20

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAJ04A06, 2008AA062401); 教育部科学技术研究重点项目(107122); 上海-法国罗纳阿尔卑斯大区科研合作基金项目(06SR07105)

作者简介: 瞿贤(1979~), 男, 博士, 主要研究方向为固体废物处理与资源化, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: solidwaste@mail.tongji.edu.cn

了含水率对不同物质组成生活垃圾的厌氧产甲烷过程的影响, 以为生物反应器填埋技术的应用提供依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

根据典型发达国家和发展中国家生活垃圾物质组成的差异, 人工配制了以高食物类废物含量为特征的模化中国生活垃圾(CMSW)^[9]和以较高的纤维类废物含量为特征的模化法国生活垃圾(FMSW)^[10]. 另外, 纤维素类组分是生活垃圾厌氧消化产甲烷的主要物质^[11, 12], 本实验也对模化纤维素类废物(CW, 以纤维素、半纤维素和木质素含量适中的纸板为代表^[11])的厌氧产甲烷过程进行了研究. 3类模化生活垃圾的物质组成见表1.

表1 厌氧反应器中3类模化生活垃圾的物质组成/%

Table 1 Biomass composition of the reconstituted municipal solid waste in the anaerobic reactors/%

项目	模化法国生活垃圾(FMSW)	模化中国生活垃圾(CMSW)	模化纤维类废物(CW)
食物类废物	28.8	61.6	—
纸类	29.8	7.1	100
织物	2.6	4.7	—
塑料	11.1	20.0	—
竹木	3.2	2.1	—
玻璃	13.1	1.8	—
金属	4.1	0.5	—
无机混合物	6.8	2.2	—
其它	0.5	—	—

1.2 实验装置

采用1.1 L具橡皮塞玻璃瓶作厌氧反应器. 瓶内放置10~50 g模化生活垃圾和5 g经6 500 r/min离心脱水后的城市生活污水厂厌氧消化污泥(含水率90%). 另外, 各反应器内加入相应量的Na₂CO₃

(4.4 g/L)和KHCO₃ (12.6 g/L)缓冲溶液(FMSW、CMSW)或NH₄Cl和K₂HPO₄营养盐溶液(CW), 将模化生活垃圾分别调节至所需含水率[>95%(饱和含水率)、80%、65%~70%(田间持水量)和35%(干垃圾)]. 各反应器内垃圾含水率 and 外加水量见表2. 各反应器均置于35°恒温箱内培养120~200 d. 另取1个仅加入厌氧消化污泥和680 mL营养盐溶液的反应器作对照, 鉴于该反应器在培养阶段内总产气量小于模化生活垃圾反应器的2%, 因此, 忽略各反应器中厌氧消化污泥的产气贡献.

1.3 指标及测试方法

为测定产气量及气体组成, 同时能及时地排出厌氧反应器内产生的气体, 需每隔一定时间用100 mL针筒抽出反应器内产生的气体, 并记录抽出的气体量. 从抽出的气体中取6~8 mL注入5 mL真空玻璃管内, 并用装有热导检测器的微气相色谱(μ GC CP4900, Varian, U. S. A.)测定气相组分CO₂和CH₄的体积分数.

对于在饱和含水率条件下的反应器, 定时用针筒抽取反应器内的液体, 测试液体的化学性质. 每次抽取的液体样品约5 mL, 其中0.5 mL液体原样在取样后立即用InLab 427型pH计(Mettler-Toledo, Urdorf, Switzerland)测定pH值; 另取2 mL样品用离心机在13 000 r/min下进行固液分离, 上清液用Bioritech 700型有机碳氮分析仪(Bioritech inc., France)测定总有机碳(TOC)和总无机碳(TIC).

对于在非饱和含水率条件下的FMSW和CMSW反应器, 仅检测反应终了时其液相理化性质: 在拆除反应器时, 用蒸馏水体积和垃圾湿重的比例为1:2.5的蒸馏水提取垃圾的水萃液, 测定水萃液的TOC和pH, 然后根据反应器拆除时的垃圾含水率换算反应器内液相的原有TOC; 而对于CW反应器, 除了检测反应终了时的液相理化性质外, 另外再检测相同工

表2 各反应器内初始垃圾量和液体量

Table 2 Initial waste weight and volume of added liquid in different reactors

类型	初始含水率	初始垃圾量/g	污泥量/g	液体量/mL
FMSW	>95%, 饱和含水率	40	5	680
	80%, —	40	5	110
	65%, 田间持水量	40	5	40
	35%, 干垃圾	40	5	0
CMSW	>95%, 饱和含水率	50.6	5	680
	80%, —	50.6	5	80
	70%, 田间持水量	50.6	5	45
CW	>95%, 饱和含水率	10	5	680
	65%, 田间持水量	10	5	10
	35%, 干垃圾	10	5	0

况的反应器内培养 25 d 后的液相理化性质.

2 结果与讨论

2.1 产甲烷过程

不同物质组成的生活垃圾在各个含水率条件下的累积产甲烷量见图 1. 从中可见, 含水率直接影响反应器内生活垃圾的产甲烷过程. 对于 FMSW 反应器, 仅当含水率 $\geq 80\%$ 时, 反应器中才有大量的甲烷

产生, 并且含水率越高, 进入快速产甲烷阶段所需的时间越短: 含水率为 80% 时, 进入快速产甲烷阶段所需时间约为 60 d ; 而当含水率增大至 $>95\%$ 时, 进入快速产甲烷阶段所需时间仅需 20 d . 对于 CMSW 反应器, 仅当含水率为 $>95\%$ 时, 才有大量甲烷产生. 而对于仅含纤维素类废物的 CW 反应器, 培养初期(前 $20\sim30\text{ d}$), 虽然垃圾的含水率(65% 和 $>95\%$)存在差异, 但此阶段甲烷产量却基本相近.

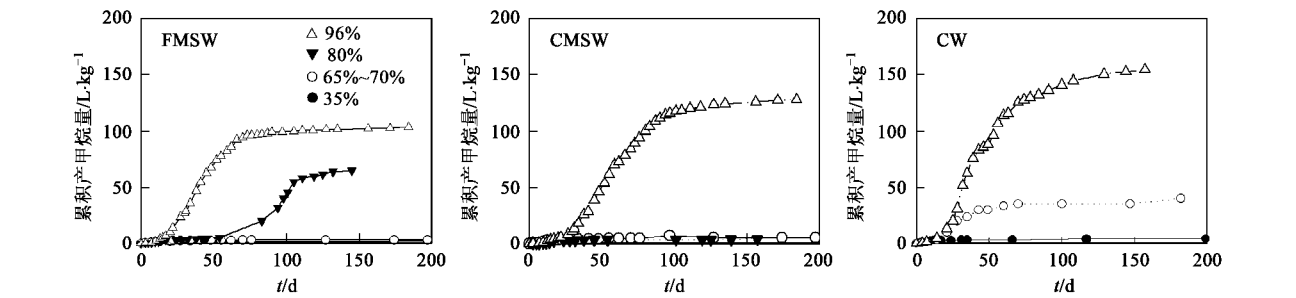


图 1 不同含水率条件下的累积产甲烷量

Fig. 1 Cumulated methane production under different moisture contents

垃圾含水率的差异也直接决定了垃圾的累积产甲烷总量. 含水率越高, 累积产甲烷量越多. 对于也含有食物类废物(易腐有机物)的典型法国生活垃圾(FMSW), 在饱和含水率的条件下, 最终累积产甲烷量约为含水率 80% 的反应器的 1.6 倍, 而对于纤维素类废物(CW), 饱和条件下的累积产甲烷量则是含水率为 65% 时的 3.8 倍.

2.2 液相理化性质

图 2 和图 3 分别为各反应器内液相的 TOC 和 pH. 需要说明的是, 虽然在培养过程中没有检测非饱和条件下的 FMSW 和 CMSW 反应器内液相理化性质, 但是由于垃圾中易腐有机物快速水解酸化, 产

甲烷过程也受到严重抑制, 因此, 培养终了时测得的反应器内的液相理化性质, 一定程度上可以反映培养过程中的液相变化情况. 由图 2 可见, 含水率越低, 液相 TOC 的浓度越高. FMSW 和 CMSW 均含有大量食物类废物, 这些有机物本身的含水率较高, 它们的快速水解会形成大量水解中间产物, 而由于此阶段厌氧消化的后续甲烷化尚未形成(图 1), 使得大量有机物在液相累积, 导致培养初期反应器内的液相 TOC 迅速升高, 外加水对这一部分易腐有机物水解的影响并不显著. 含水率越高, 对液相有机物的稀释作用越明显, 饱和含水率条件下的液相 TOC 最高浓度仅为含水率 80% 时的 $1/10\sim1/6$.

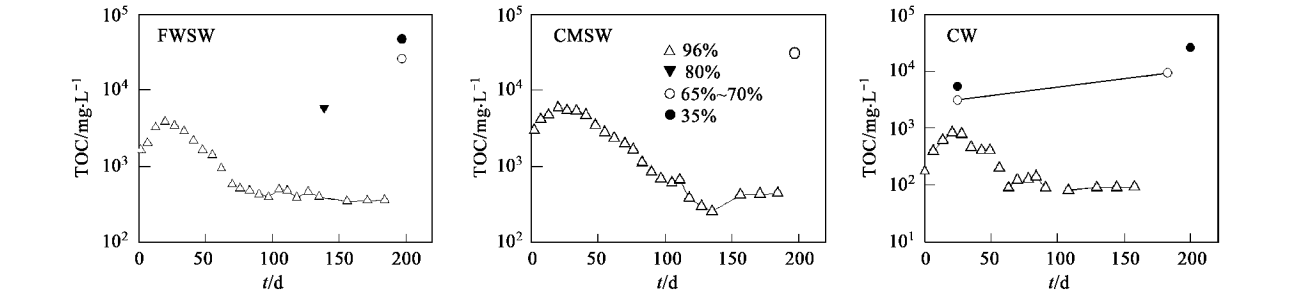


图 2 不同含水率条件下的液相 TOC

Fig. 2 TOC of liquor in different reactors

液相 pH 则进一步表征了水解产物的酸化情况. FMSW 和 CMSW 中易腐有机物的水解产物的快

速酸化, 表现为液相高浓度的 VFA 和快速下降的 pH(图 3). 含水率高低与液相 VFA 浓度呈负相关,

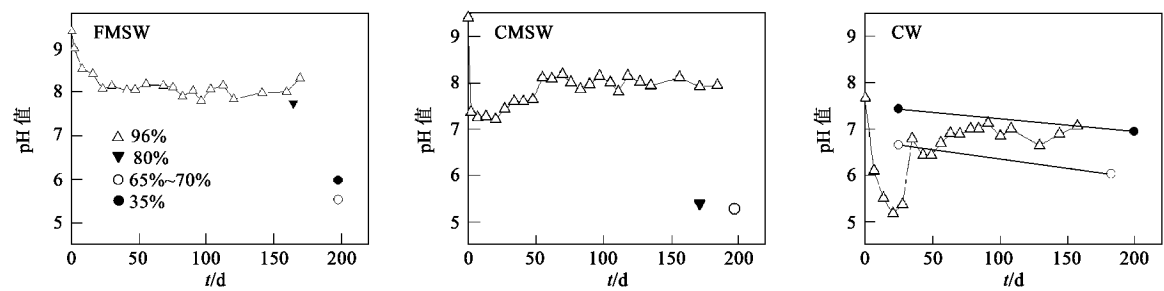


图 3 不同含水率条件下的液相 pH
Fig.3 pH of liquor in different reactors

当含水率较低时,高浓度的 VFA 破坏了液相脆弱的 pH 缓冲能力,使液相 pH 降低至 6.0 以下,此条件下反应器中产甲烷过程被显著抑制.当 FMSW 的含水率达到 80% 时,虽然没有测定此条件下培养过程中的液相理化性质,但培养终了时测得的偏中性的 pH 和略低的 TOC 浓度,也表明在这种工况下甲烷化过程仍能进行.

纤维素类废物(CW)反应器内同样存在初期快速水解的阶段,但纤维素的水解速率远低于易腐有机垃圾^[13].在培养初期相同含水率条件下,尽管反应器内 CW 干基含量仅为 FMSW 和 CMSW 的 1/3, CW 反应器内液相 TOC 浓度却远低于 FMSW 和 CMSW 反应器的 1/3.各 CW 反应器中,水分对 TOC 的稀释作用也十分明显,含水率越高,TOC 浓度越低.由图 3 可见,CW 反应器中水解产物的酸化作用远小于 FMSW 和 CMSW,表现为液相 pH 长期维持在中性水平.而随着培养时间的延长,水解产物才逐渐开始进入酸化步骤,培养末期的 VFA 浓度略有升高,而 pH 则略有下降.

3 讨论

3.1 含水率对生活垃圾水解和酸化的影响

根据物料守恒原理,若不考虑微生物的增殖作用,固相有机物的水解量即液相中的水解酸化产物量和转化为气相的有机物量之和,即固相水解的碳量为液相有机碳、液相无机碳、气相 CO₂ 和 CH₄ 中碳含量之和.

含水率与各反应器内生活垃圾固相有机碳水解率的关系见图 4.从中可见,生活垃圾的水解率随其含水率的提高而增大.水分是影响微生物作用下的固相有机物水解的重要因素^[14,15].复杂有机物的水解过程会消耗水分,而参与此过程的微生物本身 80% 以上是由水构成的.更重要的是,水分的存在也

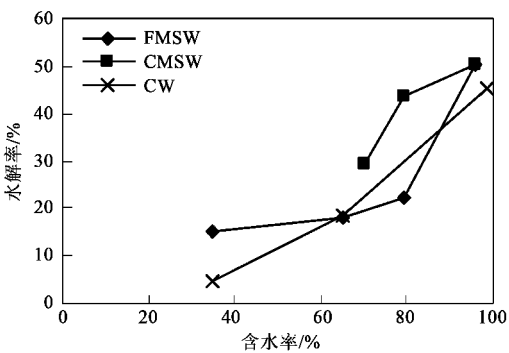


图 4 含水率与水解率的关系
Fig.4 Relationship between moisture content and hydrolyzing rate

有利于各类胞外水解酶或分泌胞外水解酶的细菌的迁移和固着于颗粒上的反应表面;也有利于溶解在水中的水解产物或营养物的扩散.提高反应器内生活垃圾的含水率,也能增大水分的供给量,改善水分与反应界面的接触条件,从而优化水分的生物可获得性.

另一方面,生活垃圾中易腐有机物的快速水解酸化,会产生长链脂肪酸、VFA、NH₄⁺-N 等大量中间产物,高浓度的中间产物会抑制有机物水解酸化的进行^[16-19].而提高反应器内生活垃圾含水率有助于降低这些水解酸化中间产物在液相中的浓度,从而削弱这些抑制物的影响.

3.2 含水率对生活垃圾甲烷化过程的影响

不同含水率条件下 3 类模拟生活垃圾的最终累积产生量见图 5.从中可见,提高含水率可显著提高生活垃圾的甲烷转化率.前已述及,水解酸化阶段是产甲烷化的前提,提高含水率有利于有机物水解酸化的进行,水解产物越多,则可转化为甲烷的有机物量也越多.另一方面,有机生活垃圾,特别是易腐有机物的初期快速水解酸化产生的 VFA、乳酸、NH₄⁺-N 等,也会在高浓度时抑制产甲烷菌群的活性^[20-22].

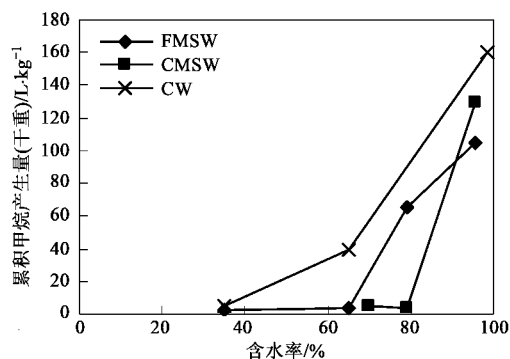


图5 含水率与累积甲烷产生量的关系

Fig.5 Relationship between moisture content and cumulated methane production

提高反应器内生活垃圾含水率有助于降低这些水解酸化中间产物在液相中的浓度,从而削弱这些抑制物对甲烷化过程的影响。

3.3 不同组分的垃圾在各含水率水平下水解酸化和产甲烷化的差异

食物类废物(易腐有机物)的易水解和酸化的特征,使得在低含水率条件下,水分对其水解率的贡献并不显著(图4, FMSW);而对于纤维素类废物,其水解则显著受含水率的影响,含水率和有机物水解率呈较强的线性关系(图4, CW)。

CMSW 中食物类废物的含量是 FMSW 的 2.3 倍。食物类废物含量越高,初期的水解酸化产物量越大(图4),表现为更高的 TOC 浓度(图2)。而比较 CMSW 和 FMSW 的甲烷化过程(图5)可得,当含水率都是 80% 时, FMSW 反应器内能生成大量甲烷,而 CMSW 反应器内的甲烷化过程则被严重抑制,当 CMSW 反应器内垃圾含水率增大至 > 95% 时,甲烷化才得以顺利进行。这表明,为消除高浓度中间产物(如 VFA 等)的抑制作用,生活垃圾中易腐有机物含量较高时,提高含水率可强化易腐有机物水解酸化中间产物的稀释作用,有利于甲烷化过程的进行。以生物反应器填埋技术处理我国生活垃圾时,采用经预处理后的渗滤液进行循环回灌,其作用之一也是通过低有机物浓度的循环回灌渗滤液的注入,稀释填埋体内部液相的有机物浓度,解除 VFA 等物质对水解、酸化和产甲烷化过程的抑制^[8]。

对于纤维木质素类有机物,纤维素的水解是厌氧产甲烷过程的限速步骤。在水解初期,不同含水率条件下纤维素类有机物的水解差异并不显著,水解酸化产物能够被产甲烷菌及时利用,表现为含水率 65% 时培养初期液相中性的 pH(图3)和与饱和状态

垃圾相近的甲烷生成量(图1)。由于纤维素类废物的水解主要受水解酶活性、固液界面面积、纤维素结构等因素的影响^[23-25],提高含水率有利于增大水解酶活性和固液接触界面面积,从而提高纤维素类有机物的水解量,表现为反应器内生活垃圾含水率与最终甲烷产量呈正相关关系(图5)。

4 结论

(1)提高反应器内生活垃圾含水率有利于加速生活垃圾厌氧产甲烷过程的进行,同时提高甲烷的最终产量。

(2)对于易腐有机物含量较高的生活垃圾,提高含水率能够削弱 VFA 等中间产物对水解酸化和甲烷化的抑制作用,从而改善生活垃圾的水解、酸化和甲烷化过程,典型中国生活垃圾的厌氧甲烷化得以顺利进行所需的含水率比典型法国生活垃圾的更大。

(3)对于纤维素类废物,提高含水率则能改善水分在水解酸化反应中的可获得性,进而增大甲烷化底物的供应量,提高生活垃圾的甲烷转化率。

参考文献:

- [1] Benson C H, Barlaz M A, Lane D T, *et al.* Practice review of five bioreactor/recirculation landfills [J]. *Waste Management*, 2007, **27** (1): 13-29.
- [2] Pohland F G, Al-Yousfi A B. Design and operation of landfills for optimum stabilization and biogas production [J]. *Water Science and Technology*, 1995, **30**(12): 117-124.
- [3] Sponza D T, Agdag O N. Impact of leachate recirculation and recirculation volume on stabilization of municipal solid wastes in simulated anaerobic bioreactors [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39** (12): 2157-2165.
- [4] Reinhart D R, McCreanor P T, Townsend T. The bioreactor landfill: its status and future [J]. *Waste Management and Research*, 2002, **20** (2): 172-186.
- [5] Mehta R, Barlaz M A, Yazdani R, *et al.* Refuse decomposition in the presence and absence of leachate recirculation [J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2002, **128**(3): 228-236.
- [6] Barlaz M A, Ham R K, Schaefer D M. Methane production from municipal refuse: a review of enhancement techniques and microbial dynamics [J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 1990, **19** (6): 557-58.
- [7] He P J, Qu X, Shao L M, *et al.* Landfill leachate treatment in assisted landfill bioreactor [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2006, **18**(1): 176-179.
- [8] He P J, Qu X, Shao L M, *et al.* Leachate pretreatment for enhancing organic matter conversion in landfill bioreactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1-2): 288-296.
- [9] 何晶晶. 固体废物管理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.

[10] Laloui-Carpentier W, Li T, Vigneron V, *et al.* Methanogenic diversity and activity in municipal solid waste landfill leachates [J]. *Antonie van Leeuwenhoek*, 2006, **89**(3-4): 423-434.

[11] Barlaz M A. Forest products decomposition in municipal solid waste landfills [J]. *Waste Management*, 2006, **26**(4): 321-333.

[12] 瞿贤, 何品晶, 邵立明, 等. 生物反应器填埋条件下垃圾生物质组分的初期降解过程 [J]. *环境科学学报*, 2005, **25**(9): 1219-1225.

[13] Vavilin V A, Fernandez B, Palatsi J, *et al.* Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview [J]. *Waste Management*, 2008, **28**(6): 939-951.

[14] Gurijala K R, Suffita J M. Environmental factors influencing methanogenesis from refuse in landfill samples [J]. *Environmental Science and Technology*, 1993, **27**(6): 1176-1181.

[15] Rees J F. Optimisation of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1980, **30**: 458-465.

[16] Veeken A, Kalyuzhnyi S, Scharff H, *et al.* Effect of pH and VFA on hydrolysis of organic solid waste [J]. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 2000, **126**(12): 1076-1081.

[17] Borzacconi L, López I Anido C. Hydrolysis constant and VFA inhibition in acidogenic phase of MSW anaerobic degradation [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **36**(6-7): 479-484.

[18] González G, Urrutia H, Roeckel M, *et al.* Protein hydrolysis under anaerobic, saline conditions in presence of acetic acid [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, **80**(2): 151-157.

[19] Fujishima S, Miyahara T, Noike T. Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **41**(3): 119-128.

[20] 何品晶, 潘修疆, 吕凡, 等. pH 值对有机垃圾厌氧水解和酸化速率的影响 [J]. *中国环境科学*, 2006, **26**(1): 57-61.

[21] McQueen A, Bailey J E. Growth inhibition of hybridoma cells by ammonium ion: correlation with effects on intracellular pH [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 1991, **6**(1/2): 49-61.

[22] Ricke S C, Nisbet D J, Maciorowski K G. Batch culture growth response of a poultry *Salmonella typhimurium* isolate to ammonium salts [J]. *Bioresource Technology*, 1997, **60**(2): 107-111.

[23] Eriksson T, Borjesson J, Tjerneld F. Mechanism of surfactant effect in enzymatic hydrolysis of lignocellulose [J]. *Enzyme and Microbiology Technology*, 2002, **31**(3): 353-364.

[24] Tong X, Smith L H, McCarty P L. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials [J]. *Biomass*, 1990, **21**(4): 239-255.

[25] Klesov A A, Rabinovich M L. Enzymatic hydrolysis of cellulose [J]. *Applied Microbiology*, 1956, **4**(1): 39-45.