

城市生物质废物热水解-ASBR 厌氧消化研究

侯华华,王伟*,胡颂,徐衣显

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要 通过热水解预处理提高城市生物质废物的固体有机物溶解率,使用厌氧序批式反应器(ASBR)提高生物质废物厌氧消化效率.结果表明,热水解的优化条件为 175℃、60 min,餐厨垃圾、果蔬垃圾和污泥的挥发性悬浮固体(VSS)的溶解率分别为 31.3%、31.9% 和 49.7%.热水解后餐厨垃圾、果蔬垃圾和污泥中液态有机物占总有机物的比例分别为 54.28%、58.14% 和 40.91%.在水力停留时间(HRT)20 d 的条件下,2 个 ASBR 反应器(简称 A1 和 A2)与 1 个连续流完全混合反应器(CSTR,简称 C)同时启动,COD 容积负荷 3.2~3.6 kg/(m³·d),3 个反应器的平均日产气量分别为:5 656 mL/d(A1)、6 335 mL/d(A2)、3 103 mL/d(C);VSS 的降解率分别为 45.3%(A1)、50.87%(A2)、20.81%(C).TCOD 的去除率分别为 88.1%(A1)、90%(A2)、72.6%(C).ASBR 反应器通过沉降使固体有机物和厌氧微生物获得较长的停留时间,在 HRT 20 d 时获得的污泥停留时间(SRT)超过 130 d,因此,获得比 CSTR 更高的处理效率.

关键词 生物质废物;热水解;厌氧序批式反应器;厌氧消化;连续流完全混合反应器

中图分类号:X705 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)02-0526-08

Municipal Biowaste Thermal-Hydrolysis and ASBR Anaerobic Digestion

HOU Hua-hua, WANG Wei, HU Song, XU Yi-xian

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

Abstract Thermal-hydrolysis can remarkably improve the solid organics dissolving efficiency of urban biomass waste, and anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) was used to improve the efficiency of urban biomass waste anaerobic digestion. The optimum thermal-hydrolysis temperature and holding time was 175℃ and 60 min, the volatile suspended solid (VSS) dissolving ratio of kitchen waste, fruit-and-vegetable waste and sludge were 31.3%, 31.9% and 49.7%, respectively. Two ASBR and one continuous-flow stirred tank reactor (CSTR) were started at hydraulic retention time (HRT) = 20 d, COD organic loading rate (OLR) = 3.2-3.6 kg/(m³·d). The biogas production volumes were 5 656 mL/d (A1), 6 335 mL/d (A2) and 3 103 mL/d (CSTR), respectively; VSS degradation ratios were 45.3% (A1), 50.87% (A2), 20.81% (CSTR), and the total COD (TCOD) removal rates were 88.1% (A1), 90% (A2), 72.6% (CSTR). In ASBR, organic solid and anaerobic microorganism were remained in the reactor during settling period. When HRT was 20 d, the solid retention time (SRT) was over 130 d, which made ASBR higher efficiency than CSTR.

Key words biowaste; thermal-hydrolysis; anaerobic sequencing batch reactor (ASBR); anaerobic digestion; continuous-flow stirred tank reactor (CSTR)

随着城市生活水平的提高,城市固体废物中生物质废物的含量越来越高,导致城市固体废物的性质发生了变化,即含水率和有机物含量均升高,这对于以填埋为主的垃圾处理模式来讲,是非常不利的.来自餐饮业的餐厨垃圾、集贸市场产生的果蔬垃圾、城市污泥等是典型的城市生物质废物,具有高含水率、高有机物含量的特性,适宜采用厌氧消化技术进行生物质能的转化^[1-3].在我国能源需求与供给矛盾日益突出的情况下,将生物质废物中的生物质能有效利用转化为能源将成为解决我国能源与环境问题的一个有效途径.

尽管高浓度有机废水的厌氧消化历史悠久,但在城市生物质废物处理中,厌氧消化技术的发展是从 20 世纪 70 年代能源危机开始的.随着垃圾分类收集的开展,厌氧消化在欧美特别是欧洲得到很大

发展,近 20 年发展速度很快^[4].与高浓度有机废水厌氧消化技术相比,生物质废物在有机物的转化率和厌氧消化效率方面还存在很大差距.

细胞固定化技术与厌氧反应器的结合使高浓度有机废水的厌氧消化达到很高的效率^[5],但这些反应器均不能应用于高悬浮固体浓度的废水,因此,生物质废物厌氧消化一般采用全混式或推流式反应器,这是生物质废物厌氧消化效率较低的原因之一.而第三代厌氧反应器——厌氧序批式反应器(ASBR)由于其独特的运行特点,在处理悬浮固体

收稿日期 2009-03-20,修订日期 2009-06-26

基金项目 国家高技术研究发展计划(863)项目(2008AA062401);北京市科技计划项目(D08040600350802)

作者简介 侯华华(1979~),女,博士研究生,主要研究方向为固体废物资源化,E-mail:houhh06@mails.tsinghua.edu.cn

* 通讯联系人,E-mail:solid@tsinghua.edu.cn

(SS)含量较高的废水(畜禽粪便、城市污泥等)时,能在较短的水力停留时间(HRT)下实现较高的污泥停留时间(SRT)和微生物平均停留时间(MCRT).因此,ASBR的开发为城市生物质废物的厌氧消化提供了一种新方法^[6].

生物质废物中固体有机物水解速率低是制约其厌氧消化效率的又一重要因素.水热预处理能提高生物质废物中固体有机物的水解速度和水解率^[7,8],降低其悬浮固体含量,为应用高效ASBR反应器提供了条件.研究表明,城市污泥经水热预处理后,强化了固体有机物的水解,沉降性能明显改善^[9-13],与ASBR反应器组合能够在较短的HRT下获得较长的SRT,有利于充分降解物料中的有机物,进而大幅度提高厌氧消化效率^[14-16].然而,以餐厨垃圾和果蔬垃圾等城市生物质废物为对象的研究还较为缺乏,因此,本研究针对城市生物质废物提出了热水解-ASBR厌氧消化工艺,并对热水解的预处理方式对城市生物质废物中固体有机物的溶出作用以及热水解产物厌氧消化的工艺特性进行了分析.

1 材料与方 法

1.1 试验装置

热水解装置为自行设计的有效容积为1L的不锈钢反应釜,热水解时,将预先装好物料的反应釜密封后置入油浴锅中,开始升温,待升至预设温度后保持恒温,此时开始计算反应时间.达到预设反应时间后,将反应釜从油浴锅中取出,静置冷却,至室温后打开反应釜取出物料.

试验工艺如图1所示,共有3套厌氧消化试验装置,其中2个ASBR反应器,1个CSTR反应器.反应器采用内径14 cm,高28 cm的有机玻璃制成,总容积为5 L,有效容积为4 L,上部1 L作为气室用来储存消化气,采用电动搅拌器进行搅拌,直径为2 cm的有机玻璃管套在搅拌杆外并深入到反应器中部形成水封,同时,在反应器的顶部设计了一个水封槽以保证反应器的厌氧状态,反应器外壁包裹石棉布后缠绕加热带,通过温控仪控制反应器内的温度为 $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

1.2 生物质废物性质

试验所用生物质废物为餐厨垃圾、果蔬垃圾和污水厂脱水泥饼(表1),餐厨垃圾取自清华大学第十学生食堂,果蔬垃圾从清华大学水果蔬菜市场购买后各种类按等质量比自行配制,脱水泥饼取自北京市北小河污水处理厂污泥脱水车间.根据实际工

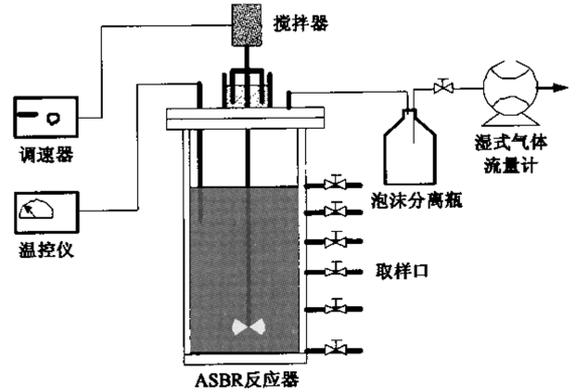


图1 试验工艺流程示意

Fig.1 Schematic diagram of anaerobic digestion system

程需要,本试验采用餐厨果蔬二合一物料(简称二合一)和餐厨果蔬污泥三合一物料(简称三合一)2种.对生物质废物进行手工除杂、机械破碎后,采用自制水热装置在 175°C 、60min的条件下进行热水解.热水解后的生物质垃圾储存在冷柜中(4°C),使用时根据需要加水稀释调节进料的浓度.

表1 集中源城市生物质废物的性质¹⁾

Table 1 Characteristics of the concentrated source urban biomass waste

项目	餐厨垃圾	果蔬垃圾	脱水泥饼
TS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	170	95	155
VS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	149	88	112
SS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	90	45	—
VSS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	84	43	—
TCOD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	278	122	—
SCOD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	85	44	—
C/%	44.55	41.01	38.19
H/%	7.31	6.48	5.81
N/%	3.11	2.97	6.29
S/%	0.22	0.32	0.87

1) C、H、N、S的含量以各元素占VS的质量分数表示

水热后将餐厨和果蔬垃圾按等质量比混合制成水热二合一物料,餐厨、果蔬和污泥按等质量比混合制成水热三合一物料(性质见表2),用于厌氧消化反应器进料.

表2 反应器进料的性质

Table 2 Characteristic of the feedstock

参数	水热二合一	水热三合一
TS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	92.72	88.23
VS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	80.00	69.87
VS/TS/%	86.28	79.19
SS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	32.34	44.34
VSS/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	31.25	33.97
TCOD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	130.86	127.20
SCOD/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	107.71	60.57

1.3 接种污泥

3 个反应器均为前期试验研究已运行 2 a 左右的厌氧消化反应器,因此,污泥不需要驯化。为保证实验的平行性和对比性,将 3 个反应器内的污泥全部混匀后重新平均分配。

1.4 反应器运行方法

3 套厌氧消化反应器其中 2 套按照 ASBR 方式运行,A1 反应器进料为水热三合一物料,A2 反应器进料为水热二合一物料,CSTR 反应器进料为水热二合一物料。控制 3 个反应器水力停留时间均为 20 d,COD 容积负荷 $3.2 \sim 3.6 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。ASBR 运行方式为 24h 一个循环周期:15 min 进水,反应 20 h,沉降 3.5 h,出水 15 min,搅拌频率 10 min/h。

1.5 分析方法

TS、VS、SS、VSS 采用称重法测定;COD 采用重铬酸钾法测定;pH 值采用 Mettler-Toledo(FE20)型实验室 pH 计测定;碱度采用 ZDJ-4A 型自动电位滴定仪测定; $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂比色法测定;有机酸采用 SHIMADZU GC-2010 型气相色谱仪(FID 检测器)测定;沼气成分采用 SHIMADZU GC-2010 型气相色谱仪(TCD 检测器)测定。C、H、N、S 采用美国 EAI 公司 CE-440 型快速元素分析仪测定。

2 结果与讨论

2.1 生物质垃圾水热处理的固体有机物溶解规律

对餐厨果蔬二合一物料的水解条件进行了探索性研究。试验共设 3 个温度系列,为 150、175、200 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 5 ~ 75 min。从图 2、3 可以发现,150 $^{\circ}\text{C}$ 时,SS 水解率在 1.37% ~ 17.05% 之间,说明对二合一物料基本无水解作用。175 $^{\circ}\text{C}$ 时,SS 水解率随着反应时间的延长而提高,从 5 min 时的 17.17% 提高至 60 min 时的 57.89%,其 VDS/VS 为 77.43%,说明此时二合一物料中的大部分有机物已经转移到了液相。200 $^{\circ}\text{C}$ 时,SS 水解率随着反应时间的延长而有所降低,从 5 min 时的 56.53% 降低至 37.93%,最终的 VDS/VS 为 58.8%。

热水解的主要作用就是促进生物质废物中的有机物从固相转移至液相。对于污泥来讲,热水解促使污泥细胞壁破碎,使蛋白质等大分子从细胞中释放出来,大分子有机物部分进一步水解成小分子有机物,从而利于厌氧消化的进行^[17]。餐厨垃圾的组分复杂,主要是多糖类、蛋白质类物质和油脂,在热水解过程中,细胞破裂,细胞内的溶解性物质释放^[18],并进一步水解,生成单糖、氨基酸、脂肪酸等小分

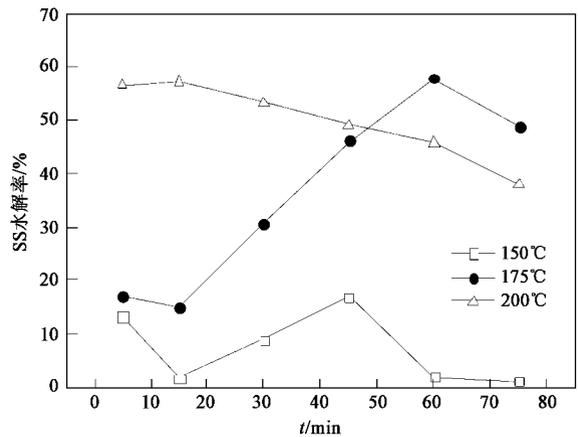


图 2 SS 水解率随时间的变化

Fig. 2 SS hydrolysis ratio vs time

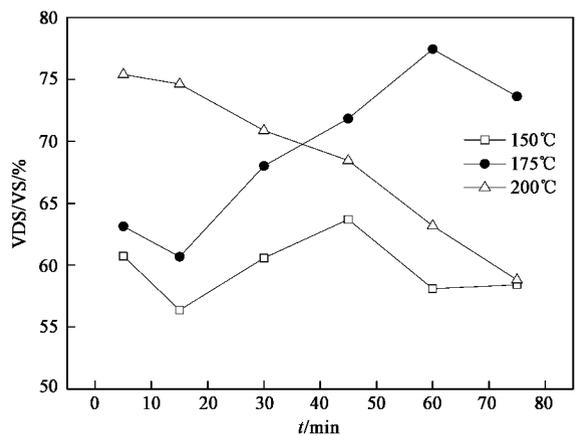


图 3 VDS/VS 随时间的变化

Fig. 3 VDS/VS vs time

子物质。溶解性有机物的增加使餐厨垃圾的厌氧消化性能提高,流动性也相应提高,同时改善厌氧生物降解性和工程处理性。果蔬垃圾的成分以碳水化合物和蛋白质为主,热水解能够促进植物细胞的破碎,加速有机物的溶出从而提高厌氧消化性和流动性。

餐厨垃圾、果蔬垃圾和脱水泥饼均为半固态非均质的生物质废物,为了提高生物质废物热水解过程中的传热性,本研究将餐厨垃圾和果蔬垃圾进行机械破碎预处理,而脱水泥饼则进行加水稀释,结果表明,固体浓度 10% 为污泥流态化的极限浓度^[17],因此,本研究中脱水泥饼稀释至固体浓度低于 10% 并机械匀浆后再进行热水解处理。

王治军^[19]在研究污泥的热水解反应时认为,反应时间和温度均会对水解造成一定影响,其中温度的影响更为显著,当热水解温度高于 190 $^{\circ}\text{C}$ 时,厌氧消化性能反而有所下降。因此,在后续的厌氧消化试

验中,将热水解反应条件设定在 175℃、60 min,既避免过高温度使二合一物料发生梅拉德反应,阻碍厌氧消化,又能达到一定的水解效果.热水解后的二合一物料的 VDS/VS = 65.55% ± 6.91%,从而确保了大部分的有机物以液相形式存在,保证了后续厌氧消化的效果.

从表 3 可以看出,175℃、60 min 的条件下热水解使生物质废物中的固体有机物大量溶解.餐厨垃圾、果蔬垃圾和稀释污泥的 VSS 水解率分别为 46.50%、23.88% 和 49.7%.餐厨垃圾中液态有机物占总有机物的比例(VDS/VS)从 43.96% 提高到

64.38%,果蔬垃圾中 VDS/VS 从 50.62% 提高到 53.20%,而稀释污泥水热后 VDS/VS 变化最明显从 0.76% 提高到 40.91%.这主要是因为机械破碎过程已使餐厨果蔬垃圾中的大量有机物释放到液相中,但总体仍呈现黏稠浆状、非流态.热水解作用进一步强化了其固体有机物的溶解,且物料的流动性和沉降性明显改善.热水解后的生物质废物中液相有机物所占比例大大提高,为后续厌氧消化过程提供了良好的基质条件,且良好的沉降性也为 ASBR 的应用提供了条件.

2.2 产气量

表 3 生物质废物水热前后的性质

Table 3 Characteristics of biomass waste with and without thermal-hydrolysis

参数	餐厨垃圾	水热餐厨	果蔬垃圾	水热果蔬	稀释污泥	水热污泥
TS/g · L ⁻¹	170.82	145.81	95.00	75.38	73.05	61.76
VS/g · L ⁻¹	149.18	126.17	88.02	69.94	52.60	44.46
SS/g · L ⁻¹	89.74	48.25	45.45	34.54	71.93	43.11
VSS/g · L ⁻¹	84.36	44.94	43.46	32.73	52.21	26.27
VDS/VS/%	43.69	64.38	50.62	53.20	0.76	40.91
VSS 水解率/%		46.50		23.88		49.70

厌氧消化的主要微生物可分为产酸菌和产甲烷菌 2 种,产酸菌生长速率较快,较短的 SRT 对其影响不大,但对于生长速度缓慢的产甲烷菌来说,则需要较长的污泥停留时间才能避免微生物的流失.例如产乙酸发酵产甲烷菌,其倍增时间为 4d,当最小安全系数为 5 时,污泥龄至少为 20d 时才能避免污泥的流失^[20].

从实验初期的产气量可见,3 个反应器的产气量相当(图 4),这主要是因为厌氧消化污泥被平均分配到 3 个反应器中,各反应器的操作条件和所进物料对产气的影响没有体现出来.而随着时间的推移,CSTR 反应器的产气量明显低于 2 个 ASBR 反应器的产气量.3 个反应器的平均日产气量分别为:5 656 mL/d (A1),6 335 mL/d (A2),3 103 mL/d (C).CSTR 的平均日产气量比 2 个 ASBR 反应器分别低 45% 和 51%.这是因为在 CSTR 反应器中,HRT = SRT,由于 CSTR 反应器中微生物和固体是不能分离的,所以微生物在反应器内的停留时间等于 HRT,即 20d.因此,CSTR 反应器启动时接种的微生物随着反应器内固体浓度的降低而逐渐流失,最终达到一个平衡状态,而这个状态下的微生物浓度远低于 ASBR 反应器.而对于 ASBR 反应器,由于出水前有一个沉降期,使反应器内部的污泥和未降解的固体富集在反应器底部,一方面减弱出水的微生物

流失,另一方面也延长了难降解固体的停留时间,从而获得较高的产气量.因此,利用 ASBR 反应器进行生物质废物厌氧消化,在缩短水力停留时间和获得更高的产气量方面具有明显的优势.

本实验中 ASBR 反应器的容积产气率分别为 A1:1 402 mL/(L · d);A2:1 514 mL/(L · d),高于王治军等^[16]利用 ASBR 处理热水解污泥获得的容积产气率,1 000 mL/(L · d).因此,添加餐厨垃圾、果蔬垃圾等易降解的生物质废物,可提高厌氧消化反应器的容积产气率.

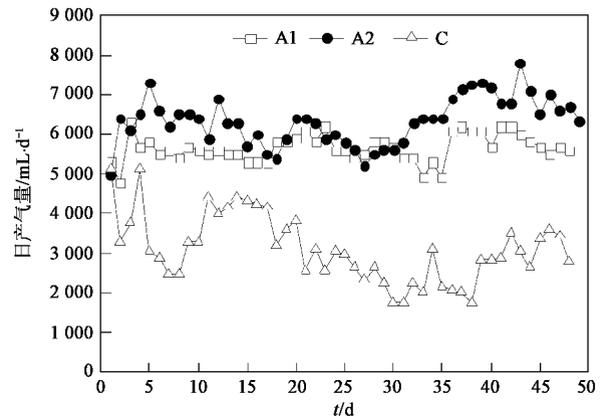


图 4 3 个反应器的日产气量

Fig. 4 Daily biogas production of three reactors

2.3 悬浮固体去除与积累

在 CSTR 反应器中,由于接种污泥比进料固体浓度高,在较短的 HRT 条件下,固体逐渐随出水从反应器内流失,经过 2 个运行周期后,反应器从初始的 SS 41 g/L 逐渐降低,稳定到 SS 12 g/L(见图 5)。

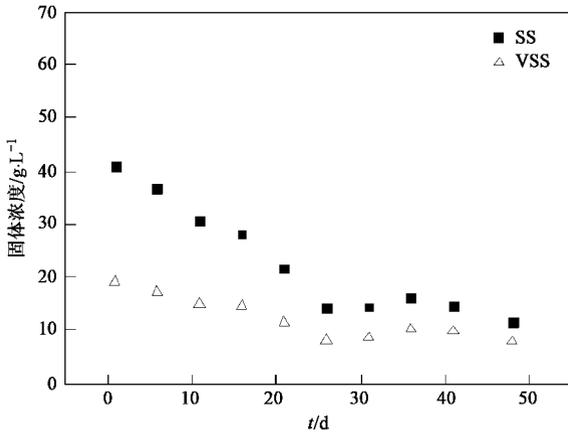


图 5 CSTR 反应器内的悬浮固体浓度
Fig. 5 SS concentration in CSTR

而在 ASBR 厌氧消化过程中,难降解有机悬浮固体和无机悬浮固体除少量随出水排出,大部分会在反应器中沉积下来,导致 ASBR 反应器的悬浮固体含量逐渐升高(如图 6、7 所示)。随着反应器内悬浮固体浓度的升高,反应器内物料的沉降速度减慢,固液分离界面也逐渐升高,最终难以得到澄清的出水,在这种情况下,新生成的絮状微生物胶体极易随出水流失,不利于反应器的稳定,因此,在运行至第 21 d 时 2 个反应器各从底部排泥 200 mL,排泥后反应器内固体浓度明显降低,而反应器的产气无明显变化,不影响反应器的稳定运行,这说明反应器内的固体浓度需维持在一定范围内,过长的固体停留时

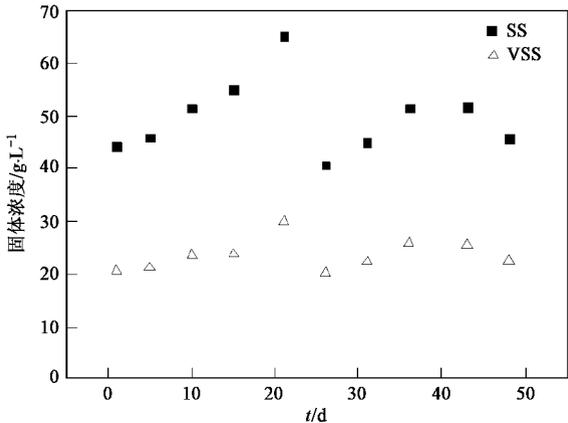


图 6 A1 反应器内的悬浮固体浓度
Fig. 6 SS concentration in A1

间对于反应器的处理效率贡献不大。

在第 2 个反应周期里,由于定期从反应器内取样监测反应器内平均固体浓度和沉降特性,导致后期固体积累速度受到影响,这种影响在大型反应器试验上将会消除。

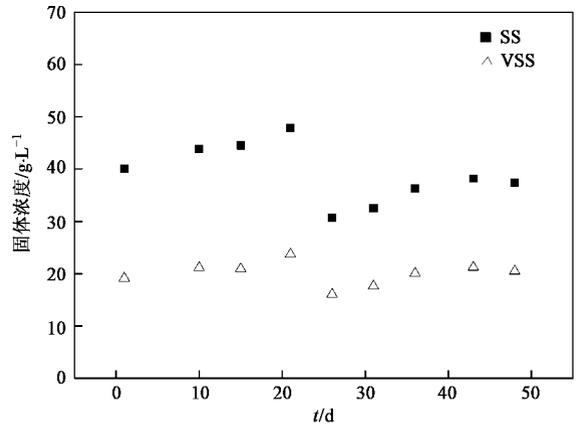


图 7 A2 反应器内的悬浮固体浓度
Fig. 7 SS concentration in A2

由图 6 和图 7 可见,A1 中固体的积累速度明显高于 A2 反应器,以水力停留时间 20 d 为 1 个反应周期,对 2 个 ASBR 反应器内的固体进行质量衡算(见表 4),分析悬浮固体在反应器内的积累和降解情况。

表 4 ASBR 反应器一个反应周期的悬浮固体质量衡算¹⁾

Table 4 Mass balance of solid in ASBR during a reaction cycle

悬浮固体	参数	A1	A2
反应器内初始悬浮固体质量	SS/g	162.88	122.53
	VSS/g	80.92	64.29
	FSS/g	81.97	58.25
进料加入悬浮固体质量	SS/g	88.68	71.15
	VSS/g	67.94	68.74
	FSS/g	20.74	2.41
出水排出悬浮固体质量	SS/g	13.79	22.28
	VSS/g	9.01	13.23
	FSS/g	4.78	9.05
反应器内最终悬浮固体质量	SS/g	221.6	152.69
	VSS/g	109.09	84.83
	FSS/g	112.49	67.86
悬浮固体积累质量	SS/g	58.72	30.16
	VSS/g	28.17	20.54
	FSS/g	30.52	9.61
悬浮固体积累率	SS/%	66.21	42.4
	VSS/%	41.5	29.9
	FSS/%	147	399
有机悬浮固体降解	VSS 降解量/g	30.76	34.97
	VSS 降解率/%	45.3	50.87

1) 将取样所含固体质量计入反应器内最终固体质量

悬浮固体的积累主要由 2 部分组成,一是投入到反应器内的难降解有机物积累,表现为 VSS 的积累;另一方面就是反应器内的无机固体积累,表现为 FSS 积累.由表 4 可见,经过 1 个反应周期 A1 的 VSS 积累率为 41.5%,比 A2 反应器的 VSS 积累率高 28%,而从 VSS 降解率可以看出,A2 反应器中 VSS 降解率比 A1 反应器高 12%,这种差异主要是由于 2 个反应器进料性质的差别造成的.A1 反应器进料为水热三合一物料,A2 反应器进料为水热二合一物料.污泥中微生物的细胞壁属于非刚性惰性物质,水热后仍难以生物降解,而厨余和果蔬中难降解有机物在水热过程中受到一定的破坏,从而表现出较高的生物降解性.

反应器中无机固体的积累主要是由于反应器进料带入.A1 处理的物料为水热三合一物料,其 SS 浓度为 22.17 g/L,VSS/SS 为 76.6%,A2 处理的物料为水热二合一物料,其 SS 浓度为 18.80 g/L,VSS/SS 为 94.1%,水热三合一物料和水热二合一物料相比,由于混入了等质量比的脱水泥饼,导致其 SS 浓度较高,而 VSS/SS 较低.在有机负荷相等的条件下,每天投入到 2 个反应器中的有机固体质量相当,而每天投入 A1 反应器的无机固体质量是 A2 的 5 倍,大量无机固体在反应器内的积累是造成 A1 内固体积累速度较快的主要原因之一.王治军^[19]在研究水热污泥-ASBR 厌氧消化的过程中发现了大量无

机固体在反应器底部积累造成微生物流失、反应器效率下降的现象.Moo 等^[21]研究污泥在 ASBR 厌氧消化过程中的积累与沉降过程,发现固体的积累伴随着微生物量的富集,但也意味着污泥沉降界面的升高,影响出水.因此,在高固含量生物质废物 ASBR 厌氧消化的实际应用中,应针对不同的进料组成估算其固体积累速度,选择合适的排泥周期,维持反应器内适宜的污泥浓度.

2.4 有机物去除率和转化率

反应器运行状态的相关数据见表 5.在 HRT 20 d 的条件下,3 个反应器的溶解性有机物(SCOD)去除率差别不大,都在 90% 以上,说明 20 d 的水力停留时间对于溶解性有机物的降解是足够的,而 3 个反应器总有机物(TCOD)去除率差别较大,分别为 A1 88.1%,A2 90.0%,CSTR 72.6%,ASBR 反应器比 CSTR 反应器高 20% 左右,这主要是由固体有机物的降解程度不同而引起的.说明固体有机物在 ASBR 反应器内得到了更充分的降解,这与 ASBR 对于固体停留时间和水力停留时间的良好分离效果是密切相关的.从 SRT 的数据可以看出,在 HRT 20 d 时,易沉降的固体物质在 ASBR 获得了 6 倍于 CSTR 的停留时间,从而获得了更高的降解率.A1 和 A2 反应器的 VS 去除率分别为 85.8% 和 87%,单位质量 VS 的甲烷产率分别为 507.1 mL/g 和 531.4 mL/g.

表 5 3 个反应器的运行状态

Table 5 Performance of the three reactors

项目		A1 (水热三合一)	A2 (水热二合一)	C (水热二合一)
进料	VS/g · L ⁻¹	34.9	38	37.93
	TCOD/g · L ⁻¹	63.6	72.1	63.09
	SCOD/g · L ⁻¹	30.3	36.9	36.86
出料	VS/g · L ⁻¹	4.7	4.7	11.7
	TCOD/g · L ⁻¹	7.6	7.2	17.3
	SCOD/g · L ⁻¹	3.0	2.6	2.4
COD 容积负荷/kg · (m ³ · d) ⁻¹		3.2	3.6	3.2
有机物去除率(计入排泥中有机物含量)	VS 去除率/%	85.8	87.0	69.2
	TCOD 去除率/%	87.5	89.5	72.6
	SCOD 去除率/%	90.1	93.0	93.4
甲烷含量 CH ₄ /%		62.71	64.8	61.1
有机物转化率/%		79.6	85.4	60.7
单位质量 VS 甲烷产率/mL · g ⁻¹		507.1	531.4	349
HRT/d		20	20	20
SRT(计入排泥固体含量)/d		134.6	137.9	20

对比其他研究者的相关结论发现,本研究中获得甲烷产率较高.付胜涛等^[22]使用 CSTR 反应器进行污泥和餐厨垃圾混合厌氧消化,在 HRT 20 d,

COD 容积负荷为 2.49 kg/(m³ · d)时,VS 去除率最高为 62.6%,甲烷产率为 456 mL/g. Mata-Alvarez 等^[23]对 50% 的城市有机垃圾(OFMSW)和 50% 的

污泥进行了中温厌氧消化(35℃),得出的结果是在 HRT 为 14.5 d,进料 VS 容积负荷为 2.8 kg/(m³·d),VS 去除率为 57%。因此,水热预处理提高了生物质废物的厌氧消化效率。Callaghan 等^[24]研究了果蔬垃圾、牛粪和鸡粪联合消化,在 HRT 21 d,VS 容积负荷 3.19~5.01 g/(L·d)时,单位质量 VS 的甲烷产率为 350~400 mL/g。Gómez 等^[25]在研究果蔬垃圾和初沉污泥联合消化时也得到了类似的结论。Dinsdale 等^[26]利用两级管式反应器进行活性污泥和果蔬垃圾联合消化,当活性污泥和果蔬垃圾的比例为 75:25 时,单位质量 VS 的甲烷产率为 250 mL/g。Fu 等^[27]研究活性污泥与餐厨垃圾联合消化,发现在两者等质量比时,单位质量 VS 的产气量为 350~370 mL,甲烷含量为 61.8%~67.4%。因此,水热预处理能够提高生物质废物的厌氧消化性能,而其与 ASBR 反应器的结合大大提高了生物质废物中有机物的甲烷化效率。

3 结论

(1)水热预处理促进了生物质废物中固体有机物的溶解和水解,在 175℃,60min 的条件下,热水解使生物质废物中的固体有机物大量溶解,餐厨垃圾、果蔬垃圾和稀释污泥的 VSS 溶解率分别为 31.3%、31.9% 和 49.7%。热水解后餐厨垃圾、果蔬垃圾和污泥中液态有机物占总有机物的比例分别为 54.28%、58.14% 和 40.91%。大量固体有机物的溶出为后续厌氧消化提供了良好的基质,也为选择高效的 ASBR 反应器提供了可能性。

(2)在 HRT = 20 d 的条件下,3 个反应器的平均日产气量分别为:A1 为 5 656 mL/d,A2 为 6 335 mL/d,CSTR 为 3 103 mL/d。在 CSTR 反应器中 HRT = SRT,微生物难以富集,是反应器效率低下的主要原因。

(3)在 HRT = 20 d 的条件下,3 个反应器中 VSS 的降解比例分别为 A1 45.3%、A2 50.87%、CSTR 20.81%。有机固体在 ASBR 反应器中较长的停留时间是其降解比例提高的主要原因。

(4)在 HRT = 20d 的条件下,3 个反应器的 SCOD 去除率均在 90% 以上且差别不大,而 TCOD 的去除率则分别为 A1 88.1%、A2 90%、CSTR 72.6%。因此,固体有机物的降解是影响反应器效率的关键。ASBR 反应器由于其独特的运行方式,通过沉降过程使固体有机物在反应器中获得更长的停留时间,同时微生物随之沉降而得到富集,在 HRT =

20 d 时获得的 SRT 超过 130 d,从而获得比 CSTR 更高的转化效率。因此,热水解生物质废物的 ASBR 厌氧消化工艺在缩短 HRT 提高容积负荷方面具有很大的潜力。

参考文献:

- [1] 李俊涛,钱小青,赵由才. 泔脚的厌氧消化处理可行性研究[J]. 上海环境科学,2003,22(9):646-648.
- [2] 沈伯雄,梁材,周元驰,等. 生活垃圾厌氧发酵制沼气研究[J]. 环境卫生工程,2006,14(3):24-27.
- [3] Nguyen P H L, Kuruparan P, Visvanathan C. Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(2):380-387.
- [4] De Baere L, Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3):283-290.
- [5] 王凯军. 厌氧工艺的发展和新型厌氧反应器[J]. 环境科学,1998,19(1):94-96.
- [6] 王治军,王伟,夏洲,等. 厌氧序批式反应器(ASBR)的研究进展[J]. 中国给水排水,2003,19(13):28-32.
- [7] Mata-Alvarez J, Mace S, Llabres P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives[J]. *Bioresource Technology*, 2000, 74(1):3-16.
- [8] Scheidat B, Kasche V, Sekoulov I. Thermal hydrolysis (TDH) as a pre-treatment method for the digestion of organic waste[A]. In: *Proceedings of the Second International Symposium on Anaerobic Digestion of Solid Wastes*[C]. Barcelona:1999. 169-174.
- [9] Wang Z, Wang W, Zhang X, et al. Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2-3):799-803.
- [10] Lu J, Gavala H N, Skiadas I V, et al. Improving anaerobic sewage sludge digestion by implementation of a hyperthermophilic prehydrolysis step[J]. *Journal of Environmental Management*, 2008, 88(4):881-889.
- [11] Climent M, Ferrer I, Baeza M D M, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1-3):335-342.
- [12] Vlyssides A G, Karlis P K. Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 91(2):201-206.
- [13] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1-3):51-67.
- [14] 王治军,王伟,张锡辉. 处理污泥的“热水解-ASBR”组合工艺研究[J]. 北京大学学报(自然科学版),2006,42(6):746-750.
- [15] 王治军,王伟,高殿森,等. 高温和中温 ASBR 处理热水解污泥的对比[J]. 环境科学,2005,26(2):88-92.
- [16] 王治军,王伟,倪达峰. ASBR 处理热水解污泥的启动试验研究[J]. 中国环境科学,2004,24(6):750-753.

- [17] 乔玮. 基于水热改性的城市污泥处理技术研究[D]. 北京 : 清华大学, 2008. 30-34.
- [18] Minowa T , Dote Y , Swayama S , *et al.* Phase changing of garbage from solid to liquid slurry by thermal liquidization[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan* , 1995 , **28** (6) : 727-731.
- [19] 王治军. 剩余污泥“热水解-ASBR”处理工艺研究[D]. 北京 清华大学 , 2004. 52-58.
- [20] 文湘华, 王建龙. 环境生物技术原理与应用[M]. 北京 : 清华大学出版社 2004. 496-497.
- [21] Moo H J , Chang D , Chung T H. Dynamic process response to sludge thickening behaviors in the anaerobic sequencing batch reactor treating high-solids-content waste [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering* , 1999 , **87**(4) 525-530.
- [22] 付胜涛, 严晓菊, 付英, 等. 污水厂污泥和厨余垃圾的混合中温厌氧消化[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版) , 2007 , **23**(1) 32-35.
- [23] Mata-Alvarez J , Cecchi F , Pavan P , *et al.* The performances of digesters treating the organic fraction of municipal solid wastes differently sorted [J]. *Biological Wastes* , 1990 , **33** (3) : 181-199.
- [24] Callaghan F J , Wase D A J , Thayanithy K , *et al.* Continuous co-digestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure[J]. *Biomass and Bioenergy* , 2002 , **22**(1) : 71-77.
- [25] Gómez X , Cuetos M J , Cara J , *et al.* Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes : Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate [J]. *Renewable Energy* , 2006 , **31** (12) 2017-2024.
- [26] Dinsdale R M , Premier G C , Hawkes F R , *et al.* Two-stage anaerobic co-digestion of waste activated sludge and fruit/vegetable waste using inclined tubular digesters[J]. *Bioresource Technology* , 2000 , **72**(2) :159-168.
- [27] 付胜涛, 于水利, 严晓菊, 等. 剩余活性污泥和厨余垃圾的混合中温厌氧消化[J]. 环境科学 2006 **27**(7) :1459-1463.