

有机负荷对厨余垃圾常温厌氧发酵产甲烷的影响

郭燕锋^{1,2,3}, 孔晓英¹, 刘婉玉^{1,2}, 李东^{1,2}, 王德汉³, 袁振宏¹, 孙永明^{1*}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640; 3. 华南农业大学资源环境学院, 广州 510642)

摘要: 为了考察在不同有机负荷下厨余常温厌氧发酵产甲烷的特性, 试验以厨余垃圾为原料, 在常温(27℃)条件下, 采用 40L 厌氧反应器进行连续式厌氧消化。结果表明, 当有机负荷率控制在 3.89~6.49 kg/(m³·d)之间, 池容产气率可稳定在 2.5~4.5 L/(L·d), 原料挥发性固体产甲烷率为 300.59~488.52 L/kg, 平均甲烷体积分数为 54.05%~56.04%, 挥发性固体物去除率为 55.12%~89.58%; 因此, 将有机负荷率控制在 3.89~6.49 kg/(m³·d)之间, 厨余垃圾在常温下厌氧消化可达到较高的原料产甲烷率和稳定的产甲烷过程。

关键词: 厌氧消化, 甲烷, 垃圾利用, 有机负荷率

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z1.019

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2011)-Supp.1-0096-05

郭燕锋, 孔晓英, 刘婉玉, 等. 有机负荷对厨余垃圾常温厌氧发酵产甲烷的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(增刊 1): 96-100.

Guo Yanfeng, Kong Xiaoying, Liu Wanyu, et al. Effects of organic loading rate on anaerobic digestion of food waste at room temperature[J]. Transactions of the CSAE, 2011, 27(Supp.1): 96-100. (in Chinese with English abstract)

0 引言

厨余垃圾是城市有机生活垃圾的主要组成部分。国内城市的厨余垃圾管理方式逐步向分类收集的方向发展, 寻找适宜的处理厨余垃圾的方式日益紧迫。当前餐厨垃圾的处理主要以资源化为导向, 出现了饲料化、生物稳定化处理和厌氧消化回收沼气等处理工艺。具体处理手段有: 粉碎直排, 与城市垃圾一起填埋, 堆肥, 厌氧消化, 制饲料等。但由于机器价格偏高, 粉碎直排城市下水道方法不宜在中国推广使用, 而且中国污水收集处理程度不高, 这样会加重水环境污染。厨余垃圾含水率高不宜直接填埋和焚烧。由于存在安全风险, 饲料化推广尚有差距。堆肥需要能耗较高, 且易挥发大量恶臭气体。厌氧消化技术不仅具有很高的废弃物处理效率, 无恶臭气味, 而且可回收大量的沼气。

厨余垃圾具有产酸速度快、pH 值低、含氮高等特点, 在厌氧发酵中易出现有机酸或氨氮的抑制, 为避免发生有机酸或氨氮等代谢物的抑制, 通常的产甲烷的反应器只能选择低有机负荷率(organic loading rate, OLR)运行。OLR 的高低与发酵原料的性质最为密切, 对于可降解性较差的城市垃圾(挥发性固体质量(volatil solid, VS)/总固

体质量(total solid, TS), 以 VS/TS 表示) ≤0.6, 如混合垃圾或机械分选垃圾) OLR 可以达到 9.2~15 kg/(m³·d)^[1], 有时甚至可达 16~20 kg/(m³·d)^[2-4], 而对于可降解性较好的有机垃圾(0.85 ≥ VS/TS ≥ 0.7, 如源头分类垃圾或手工分选垃圾), 产甲烷反应器 OLR 一般为 1~9 kg/(m³·d)^[3], 报道最高的 OLR 最高为 15 kg/(m³·d)^[5]; 而对于厌氧消化处理极易降解垃圾(VS/TS ≥ 0.85, 如厨余垃圾或果蔬垃圾), 产甲烷的反应器 OLR 一般在 1~4 kg/(m³·d), 不超过 4.5 kg/(m³·d)^[6-8], Pavan 等^[9]采用完全混合反应器, 以果蔬废物为原料, 发现单级工艺在 OLR 为 3.3 kg/(m³·d) 时便运行失败。近 10 a 来有关优化厨余垃圾厌氧消化效果、提高 OLR 的研究均集中在高温或中温条件下的厨余与剩余污泥^[10-11]、有机废水^[12]、畜禽粪便^[13-14]等联合发酵, 并取得了良好的效果, 但联合发酵在工程应用中难以实现稳定和可持续的配比原料, 采用单一的厨余为原料在常温下进行连续式厌氧消化的研究还未见报道。

本试验采用 2 套实验室规模(40 L)连续搅拌槽为反应器(其编号分别为 1 号和 2 号), 通过逐步增加厨余添加量以研究厨余垃圾在不同有机负荷率下常温厌氧发酵产甲烷特性。

1 材料和方法

1.1 发酵原料与接种剂

厌氧发酵产甲烷试验原料来源于华南农业大学的学生西园饭堂, 取早餐厨余 10 kg, 中餐和晚餐厨余各 20 kg, 共 50 kg, 挑掉大块骨头和纸巾, 破碎成浆并混匀, 粒径小于 4 mm, 带回实验室在 4℃冷藏保存。接种剂取广东博罗某养猪场沼气工程厌氧消化污泥, 使用前经过孔径 1 mm 的筛网过滤以去除砂石、纤维等大颗粒难降解物质,

收稿日期: 2010-12-20 修订日期: 2011-02-20

基金项目: 国家“863”计划(项目编号: 2009AA10Z405); 广东省科技计划项目(项目编号: 2008b030302044)

作者简介: 郭燕锋(1985-), 男, 广东揭阳市人, 主要从事城市垃圾生化处理研究。广州 华南农业大学资源环境学院, 510642。

Email: guo_yanfeng@126.com

*通信作者: 孙永明(1977-), 男, 副研究员, 主要从事生物能技术与战略研究。广州 中国科学院广州能源研究所, 510640。

Email: sunym@ms.giec.ac.cn

在每个反应器中加入过滤后的滤液（30 L）作为接种剂，并对接种剂进行为期 20 d 的观察，等到不再产沼气时，再将厨余垃圾添加进反应器。接种剂的 pH 值、TS、VS、氨氮和挥发性有机酸（volatile fatty acids, VFAs）分别为 7.32, 2.4%（质量分数），1.4%（质量分数），510 mg/L 和 253 mg/L。

表 1 厨余垃圾的特性
Table 1 Characteristics of food waste

参数	数值	参数	数值
TS/%	24.18	pH	4.25
VS/%	92.44	C/N	28.38
Ash/%	7.56	热值/(MJ·kg)	25.14
[C]/%	50.12	碳水化合物/%	38.6
[H]/%	7.81	总糖/%	9.12
[O]/%	40.20	蛋白质/%	17.3
[N]/%	1.79	脂类/%	34.9
[S]/%	0.06	粗纤维/%	3.30
[P]/%	0.02	总凯氏氮/%	2.77

注：表中的%均为质量分数，以干基计；Ash 表示为灰分。

1.2 试验设计

试验所用厨余 TS 为 24.18%（质量分数），不经水稀释每天定时加到反应器中，进料频率为每天 1 次，并在每天加厨余前采液样 200 mL，用于分析 VFAs、氨氮和 TS 等；每个反应器每天添加厨余量从 0.2 kg（鲜质量）到 1.5 kg，OLR 从 1.30 增加到 9.73 kg/(m³·d)，理论水力停留时间（hydraulic retention time, HRT）从 175 d 减少到 23 d，试验共运行 61 d，具体试验运行条件见表 2。

表 2 试验运行条件
Table 2 Experimental conditions in each period

试验操作	HRT/d	OLR/ (kg·m ⁻³ ·d ⁻¹)	添加厨余/ (g·d ⁻¹)	TS/% (质量分数)	VS/TS (质量比)	时间/d
第 1 阶段	175	1.30	200	25.75	0.65	08-13
第 2 阶段	117	1.95	300	32.82	0.68	14-20
第 3 阶段	88	2.59	400	34.18	0.68	21-27
第 4 阶段	58	3.89	600	32.29	0.75	28-34
第 5 阶段	44	5.19	800	37.30	0.72	35-41
第 6 阶段	35	6.49	1 000	36.35	0.71	42-48
第 7 阶段	29	7.78	1 200	39.65	0.75	49-56
第 8 阶段	23	9.73	1 500	27.76	0.81	57-61

注：HRT 为理论水力停留时间，其数值等于反应器有效体积比每天出料体积；OLR 为有机负荷率。

1.3 试验装置与参数设计

试验装置采用自行设计加工的 40 L 有机玻璃厌氧反应器（图 1），物料装填量约 85%，该反应器装有自动控温系统，自动机械搅拌系统和 pH 值实时监测仪。发酵温度控制在 (27±2) °C，每天搅拌 6 次，每次 10 min，转速为 20 r/min。产气量采用 LML-1 型湿式气体流量计测定。进料后封罐并通氮气吹扫 5 min 以驱除反应器顶部的空气。每天测定产气量，并根据产气量每隔 2~3 d 测定其甲烷和二氧化

碳的体积分数，每隔 1~2 d 测定挥发性有机酸。

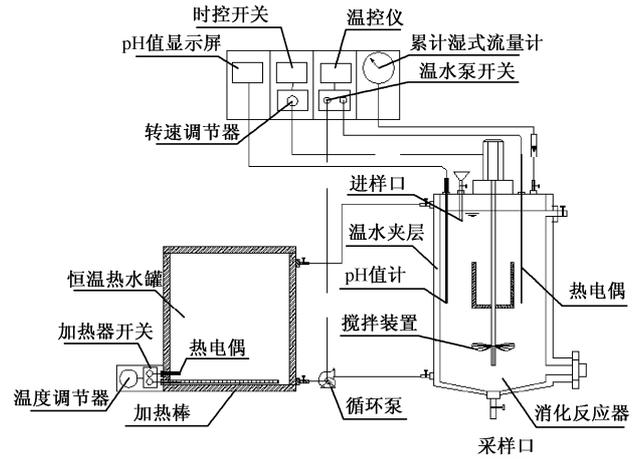


图 1 40 L 厌氧消化试验装置图
Fig.1 Set-up of 40 L anaerobic digestion

1.4 测试方法

总固体、挥发性固体和灰分的质量分数采用标准方法测定^[15]；C、H、N 和 S 的质量分数采用 Vario EL 元素分析仪测定；有机垃圾成分分析（碳水化合物、粗纤维、脂肪、蛋白质和凯氏氮）采用国标准法（GB/T 5009-2003）测定；P 采用 IRIS 1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定；热值采用 WGR-1 型热值分析仪测定。氨氮由 FC-100 型台式氨氮测定仪测定。气体成分由 HP-6890 型气相色谱测定，CD 检测器，载气为 Ar，进样口和检测器温度分别为 100 和 150 °C。柱箱采用程序升温，初始温度 40 °C，保持 2 min，然后以 10 °C/min 的升温速率升到 80 °C 并保持 1 min。对于液相末端产物，采样后离心（5 000 r/min，0~4 °C），取上清液过滤（0.22 μm 过滤器）后采用 Waters2695 型高效液相色谱分析乙酸，丙酸，正异丁酸和正异戊酸体积质量，色谱柱：Shodex Rspak KC-811 S-DVB gel Column 30×8 mm，检测器：Waters2414（Refractive Index Detector），流动相：质量分数为 0.1 % 磷酸，流速：0.7 mL/min；柱温 40 °C，进样量 10 μL。

2 结果与分析

2.1 池容产气率、挥发性有机酸、氨氮和 pH 值的变化

挥发性有机酸是厌氧消化过程中有机质水解酸化的主要产物，同时也是产甲烷菌所利用底物，因此常常作为评价水解酸化和产甲烷是否平衡的重要指标。氨氮主要来源于发酵底物中蛋白质和尿素的水解，低浓度的氨氮可以为微生物提供必要的氮素和有利于维持稳定的 pH 值，但是高浓度的氨氮会严重影响产甲烷过程。研究表明，即使是驯化过的长期运行反应系统，只要氨氮体积质量达到 1 700 mg/L 就会使产甲烷菌活性下降 10%，同时产气量会开始下降^[16]。当氨氮体积质量为 4 051~5 734 mg/L 时，可使产甲烷菌活性下降 56.5%^[17]。pH 值波动主要受到 VFAs 浓度、氨氮浓度、CO₂ 的分压和总碱度的影响。而以厨余垃圾为原料的厌氧消化总碱度有 90% 以上来源于氨氮^[13]，稳定运行下 CO₂ 分压变化很小，因此，

本试验的 pH 值主要与 VFAs 和氨氮相关。厌氧消化的 ORL 变化对 VFAs、氨氮和 pH 值的浓度均有重要的影响, 这些参数的变化均会改变微生物群落结构、代谢活性及代谢途径。上述这些改变直接由 VFAs 的构成和浓度的高低反映出来; pH 值的变化也可由间接表征上述, 并最终体现在消化反应的稳定性上。

在起始期阶段, 因未向反应器添加厨余, pH 值均维持在 7.0~7.1(图 2), 池容产气率(gas production rate, GPR) 在第 3 天达到最高点 0.58 L/(L·d), 在第 8 天下降至 0.05 L/(L·d), 氨氮和总 VFAs 的浓度在 900 和 450 mg/L 以下; 此时可认为反应罐的接种物已接近不再产沼气。

在稳定期阶段, 每天定时添加厨余, 使得 ORL 从 1.30 kg/(m³·d) 增加到 6.49 kg/(m³·d), pH 值有上升的趋势, 从 6.9 上升到 7.12, 氨氮的体积质量从 900 mg/L 逐渐增加到 1 300 mg/L, VFAs 的体积质量从 450 mg/L 逐渐增加到 800 mg/L, GPR 从 0.63 L/(L·d) 上升到 4.50 L/(L·d); 当 ORL

在 6.49 kg/(m³·d), GPR 稳定在 3.5~4.5 L/(L·d), 其 GPR 是目前国内报道的厨余垃圾厌氧消化最高的 GPR, 超过或接近国外源头分类食品垃圾联合高浓度发酵 (TS=10%~30%) 的 GPR (3.5~4.0 L/(L·d))^[18-19]。这一阶段的 pH 值、氨氮和总有机酸均适合产甲烷菌的生长环境, 系统的微生物活性很高, 水解酸化和产甲烷处在一个良好的平衡状态。在震荡期, OLR 维持在 7.78 kg/(m³·d), GPR 在 3.90~4.50 L/(L·d) 之间震荡, pH 值随 VFAs 浓度和氨氮浓度的逐步提高而呈逐渐变小, 从 7.2 下降至 6.5, 尤其到了酸化期, 随着 VFAs 浓度急剧增加, VFAs 浓度增幅大大超过氨氮的变化, VFAs 和氨氮体积质量高达 5 137 和 2 826 mg/L, pH 值而迅速变小, 从 6.5 降到 6.1, GPR 从 3.24 L/(L·d) 下降到 0.1 L/(L·d)。此时, 发酵过程的 pH 值已经低于发酵产甲烷适宜的 pH 值范围, 出现氨氮与 VFAs 的双重抑制, 使得 GPR 平均下降 99%, 严重抑制了甲烷的生成。

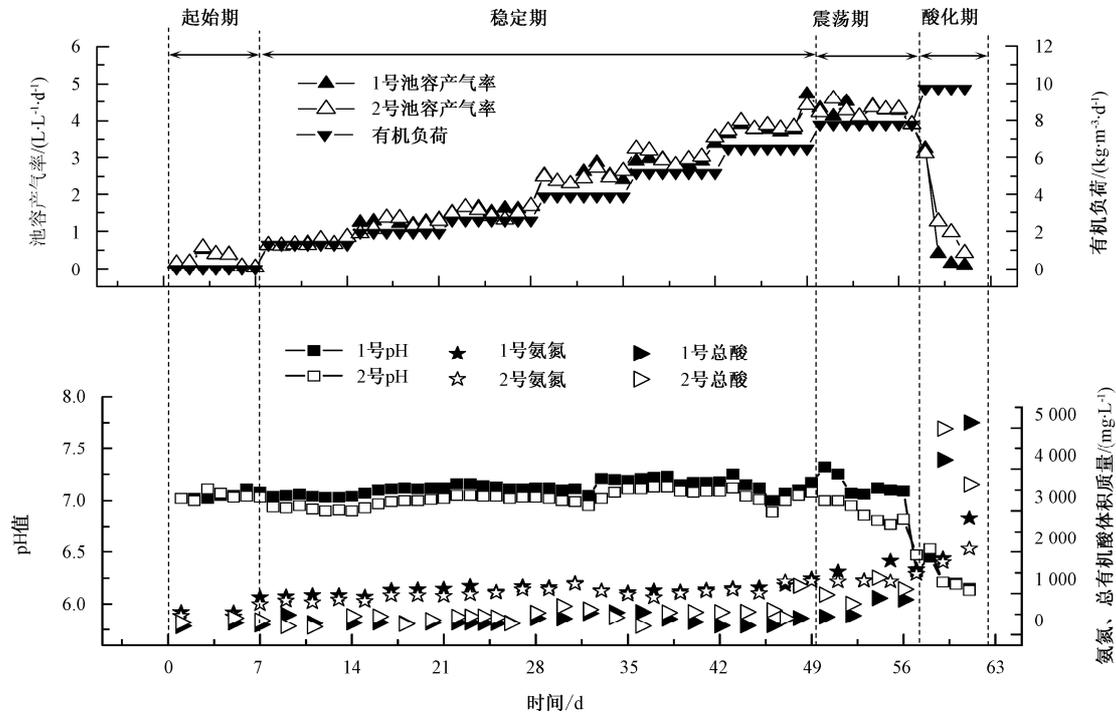


图 2 厌氧消化过程中池容产气速率、pH 值、总有机酸和氨氮体积质量的变化

Fig.2 Profiles of gas production rate, pH, VFAs and NH₃-N in the whole anaerobic digestion period

2.2 甲烷体积分数的变化

在 OLR 从 0 逐步增加到 5.19 kg/(m³·d) 的过程中, 甲烷体积分数的逐渐升高, 并在 OLR 为 5.19 kg/(m³·d) 阶段达到最高体积分数 59.92%~63.82% (见图 3); 在 OLR 为 5.19~9.73 kg/(m³·d) 阶段, 甲烷体积分数的逐渐下降, 尤其在震荡期下降最明显, 此阶段的甲烷最体积分数为 37.44%~41.92%, 并在酸化阶段检测到少量的氢气 (体积分数为 1%~3%)。可见, OLR 的变化促使厨余垃圾厌氧水解酸化细菌群代谢速率 (产 CO₂) 与产甲烷群落代谢速率比的变化, 从而导致气相甲烷体积分数的变化。在稳定期阶段沼气中的甲烷平均体积分数 (以累积产甲烷量比累积产气量计) 分别为 54.05%~56.04%, 与厨余-草类联合发酵产甲烷平均体积分数 (51.68%~56.98%) 相当^[20]。

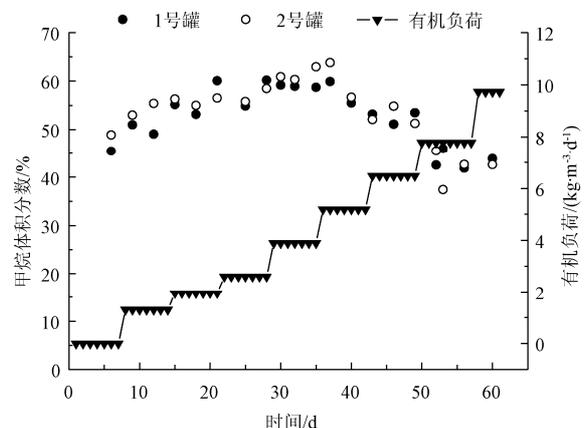


图 3 甲烷体积分数的变化

Fig.3 The concentration of methane in biogas

2.3 理论和实际原料产甲烷率

理论产甲烷能力 (theoretical methane potential, TMP) 通过 Buswell 方程^[13]求得厨余有机垃圾化学组成为 $\text{CH}_{1.870}\text{N}_{0.031}\text{O}_{0.602}$, 其理论 VS 产甲烷能力为 545.36 L/kg。OLR 从 0 逐步增加到 3.89 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, VS 产甲烷率逐渐升高 (图 4), 并在 OLR 为 3.89 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 阶段达到最高 VS 产甲烷率 455.59~488.52 L/kg, VS 去除率高达 83.54%~89.58%, 在 OLR 为 5.19~9.73 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 阶段, 原料产甲烷率逐渐下降, 尤其在酸化期下降最明显, VS 产甲烷率低于 60 L/kg。可见, 厨余垃圾厌氧消化在常温下, OLR 控制在 3.89~6.49 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, VS 产甲烷率为 300.59~488.52 L/kg, VS 去除率为 55.12%~89.58%, 可达到较好的原料产甲烷率和较高的处理效率。

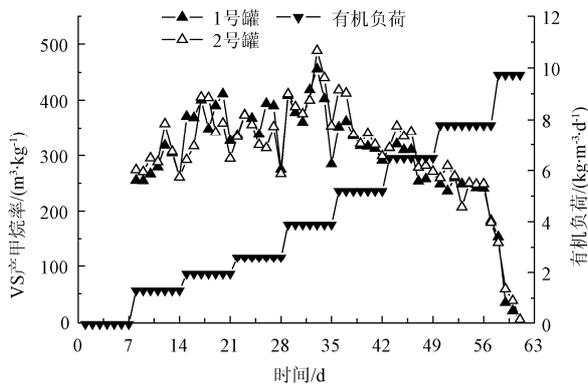


图 4 厌氧消化过程厨余产甲烷率

Fig.4 Variations of methane yields in whole anaerobic digestion

3 结论

1) 厨余垃圾能够在常温 (27℃) 下取得良好的厌氧消化效果。原料可挥发性固体的产甲烷率为 300.59~488.52 L/kg, 平均甲烷体积分数为 54.05%~56.04%, 可挥发性固体去除率为 55.12%~89.58%。

2) 以厌氧消化 pH 值、总挥发性有机酸浓度、氨氮浓度和甲烷产率等作为评价指标, 在常温下, 有机负荷控制在 3.89~6.49 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时, 可达到较高的原料产甲烷率和稳定的产甲烷过程。

3) 本试验的原料产甲烷率波动较大, 尤其是在有机负荷率从低负荷向高负荷增加的第 1 天里, 原料产甲烷率均明显往下降, 可能会对原料产甲烷率的计算带来一定的影响, 使得原料产甲烷率数值偏小。

[参考文献]

[1] Pavan P, Battistoni P, Mata-Alvarez J, et al. Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3): 75-81.

[2] Walker M, Banks S, Heaven C J. Two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste using a rotating drum mesh filter bioreactor and anaerobic filter[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18): 4121-4126.

[3] Bolzonella D, Innocenti L, Pavan P, et al. Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of

municipal solid waste: focusing on the start-up phase[J]. *Bioresource Technology*, 2003, 86(2): 123-129.

- [4] Cecchi F, Mataalvarez J, Pavan P, et al. Semidry anaerobic-digestion of msw - influence of process parameters on the substrate utilization model[J]. *Water Science and Technology*, 1992, 25(7): 83-92.
- [5] Angelidaki I, Chen X, Cui J, et al. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: Start-up procedure for continuously stirred tank reactor[J]. *Water Research*, 2006, 40(14): 2621-2628.
- [6] Habiba L, HassibH Moktar B. Improvement of activated sludge stabilisation and filterability during anaerobic digestion by fruit and vegetable waste addition[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(4): 1555-1560.
- [7] Bouallagui H, Lahdheb H, Ben Romdan E, et al. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(5): 1844-1849.
- [8] Wang X, Zhao Y C, Li M. Bench scale study of fermentative hydrogen and methane production from food waste in integrated two-stage process [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(1): 245-254.
- [9] Pavan P, Battiston P, Cecchi F, et al. Two-phase anaerobic digestion of source sorted OFMSW: performance and kinetic study[J]. *Water Science and Technology*, 2000, 41(3): 111-118.
- [10] 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.
- Fu Shengtao, Yu Shuili, Yan Xiaojun, et al. Co-digestion of waste activated sludge and kitchen garbage[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(7): 1459-1463. (in Chinese with English abstract)
- [11] Chen H, Wu H Y. Optimization of volatile fatty acid production with co-substrate of food wastes and dewatered excess sludge using response surface methodology[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(14): 5487-5493.
- [12] Nayono S E, Gallert C, Winter J. Co-digestion of press water and food waste in a biowaste digester for improvement of biogas production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(18): 6987-6993.
- [13] 李荣平, 李秀金. 牛粪和厨余废物不同混合比例下厌氧消化的试验研究[J]. *中国沼气*, 2007, 25(5): 19-22.
- Li Rongping, Li Xiujin. Effect of mixing ratio of dairy manure and kitchen waste on anaerobic digestion[J]. *China Biogas*, 2007, 25(5): 19-22. (in Chinese with English abstract)
- [14] Yilmaz V, Demirel G N. Improved anaerobic acidification of unscreened dairy manure[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(3): 309-317.
- [15] 贺延龄. 废水的厌氧生化处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998: 56-538.
- [16] 蒋建国, 王岩, 隋继超, 等. 厨余垃圾高固体厌氧消化处理中氨氮浓度变化及其影响[J]. *中国环境科学*, 2007, 27(6): 721-726.
- Jiang Jianguo, Wang Yan, Sui Jichao, et al. Variations of the

- ammonia concentration of high solid anaerobic digestion technology for organic waste[J]. *China Environmental Science*, 2007, 27(6): 721—726. (in Chinese with English abstract)
- [17] Koster I W, Lettinga G. Anaerobic-digestion at extreme ammonia concentrations[J]. *Biological Wastes*, 1988, 25(1): 51—59.
- [18] Laclos H F, Desbois S, Saint-Joly C. Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: valorga full-scale plant in tilburg, the netherlands [J]. *Water Science and Technology*, 1997, 36(6/7): 457—462.
- [19] Li R P, Chen S L, Li X J. Biogas production from anaerobic co-digestion of food waste with dairy manure in a two-phase digestion system[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010, 160(2): 643—654.
- [20] Liu G Q, Zhang R H, El-Mashad H M, et al. Effect of feed to inoculum ratios on biogas yields of food and green wastes [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(21): 5103—5108.

Effects of organic loading rate on anaerobic digestion of food waste at room temperature

Guo Yanfeng^{1,2,3}, Kong Xiaoying¹, Liu Wanyu^{1,2}, Li Dong^{1,2}, Wang Dehan³, Yuan Zhenhong¹, Sun Yongming^{1*}

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*; 2. *Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*; 3. *College of Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China*)

Abstract: In order to investigate the characteristics of anaerobic digestion for food waste at the different organic load rate(OLR), a pilot scale (40 L) experiment based on anaerobic digestions of food waste was carried out in a fed-batch single phase reactor with increasing organic loading rate at normal temperature(27°C). When the organic loading rate was controlled between 3.89 kg/(m³·d) and 6.49 kg/(m³·d), the gas production rate was between 2.5 L/(L·d) and 4.5 L/(L·d), methane yields ranged from 300.59 L/kgVS to 488.52 L/kgVS, where average methane contents were between 54.05% and 56.04%, the VS removal rate was 55.12%-89.58%. The experimental results showed that during the anaerobic digestion of food waste at normal temperature, high methane yields and stable methanogenic process with controlling OLR between 3.89 kg/(m³·d) and 6.49 kg/(m³·d) can be obtained.

Key word: anaerobic digestion, methane, wastes utilization, organic loading rate