

批式与两相高温厌氧消化厨余和杂草废弃物对比研究

刘广青¹ 张瑞红² Hamed M. El-Mashad² Will Withrow² 董仁杰¹

(1. 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083; 2. 美国加州大学戴维斯分校生物与农业工程系, 戴维斯 95616)

摘要 以厨余和杂草废弃物混合物为发酵底物进行了批式和两相厌氧发酵试验。经过 25 d 的批式厌氧消化后, 污染负荷(以挥发固体(VS)质量浓度计)为 6.5、12.5、16.0 和 20.0 g/L 的沼气产率分别为 1 012、863、879 和 467 mL/g, 甲烷产率分别为 595、442、440 和 316 mL/g, 其中接种污泥对沼气产率和甲烷产率的贡献分别是 304 和 170 mL/g。试验结果表明: 污染负荷为 6.5 g/L 时达到最大产气效率, 80% 的气体在反应的前 8 d 产生; 污染负荷为 12.5 和 16.0 g/L 的产气率在统计学上无显著差别; 污染负荷在 20.0 g/L 时出现产甲烷抑制, 甲烷体积分数在反应的前 2 d 为 20% 左右。两相发酵试验采用厌氧固体床反应系统, 包括 4 个 1 L 的固体床反应器和 1 个 2.2 L 的厌氧批式反应器。经过 12 d 的消化, 沼气和甲烷产率分别为 530 和 351 mL/g, 系统总固体(TS)和 VS 去除率分别为 78% 和 82%。与批式消化比较, 该两相系统污染负荷高, 产气稳定, 周期短, 是处理该类型有机废弃物的有效方法。

关键词 厌氧消化; 厨余废弃物; 杂草废弃物; 两相

中图分类号 X 712

文章编号 1007-4333(2006)06-0111-05

文献标识码 A

Biogasification from kitchen and grass wastes using batch and two-stage anaerobic digester

Liu Guangqing¹, Zhang Ruihong², Hamed M. El-Mashad², Will Withrow², Dong Renjie¹

(1. College of Water Conservancy and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Biological and Agricultural Engineering Department, University of California, Davis, CA, US 95616)

Abstract The anaerobic digestion tests of mixtures from kitchen and grass wastes were performed at thermophilic temperature (50 ±2) with different loadings. Biogas and methane yields were (1 012, 863, 879, 467) and (595, 442, 440, 316) mL/g at four Volatilizable Solid Concentration (VSC) loadings of 6.5, 12.5, 16 and 20 g/L, respectively. Biogas and methane contributed from sludge were 304 and 170 mL/g, respectively. The highest biogas yield was obtained at loading of 6.5 g/L. There is no obvious difference between loadings of 12.5 g/L and 16.0 g/L. Reaction inhibition was found at a high loading of 20.0 g/L, which resulted in low methane content (around 20%) at the first two days of digestion. After 12 days digestion using an anaerobic solid-bed digester system, biogas and methane yields were 530 and 351 mL/g, the removal rates of total solid and volatilizable solid were 78% and 82%, respectively. This study indicated that anaerobic phased solid-bed digester system is an efficient approach for digestion of mixtures from kitchen and grass wastes with stable biogas production and short digestion time.

Key words anaerobic digestion; kitchen waste; grass waste; two-stage

近年来,城市生活垃圾大量增加,且有机成分不断提高,一些大城市高达 70%,且厨余垃圾以及树叶、杂草废弃物是其重要组成部分。这类有机固体

废弃物含水量高、高生物降解性、低热值,不适合好氧堆肥和焚烧处理,采用填埋法处理将占用大量土地资源,而且需要建立复杂的沼气和渗滤液收集系

收稿日期: 2006-04-12

基金项目: 国家留学基金资助

作者简介: 刘广青,博士,主要从事废弃物资源化利用研究, E-mail: guangq.liu@sohu.com; 董仁杰,教授,通讯作者,主要从事新能源利用与能源工程研究, E-mail: rjdong@cau.edu.cn

统。利用厌氧消化方法处理该类有机固体废弃物,不仅效率高、节约能源,还能产生清洁能源。

批式厌氧消化是1次进料的单相厌氧消化,由于操作简单被广泛使用。Cho等、Gunaseelan等以及Zhang等^[17-31]分别研究了在中温厌氧消化状态下,厨余废弃物及水果蔬菜废弃物的产甲烷效率,结果表明该类型废弃物厌氧消化的产气高峰在前30 d。基于废弃物在批式消化方式下的产气效率和规律,开发出一系列高效厌氧反应器。厌氧过程包括水解酸化阶段和产甲烷阶段。试验证明,在处理高降解性固体废弃物时,两相厌氧系统优于单相厌氧系统^[4-7]。两相的优点主要是对挥发性有机酸的积累和对pH下降的缓冲,低的总水力停留时间和反应时间,高负荷、高气体产量以及高甲烷含量^[1,9]。两相系统包括两相湿式系统和固体床系统,前者一般由2个单相高效反应器串连或并连组成,如2个厌氧序批式反应器(ASBR)串连^[10],完全混合反应器(CSTR)并联管状反应器^[11],ASBR串连流式厌氧膜反应器(UAF)^[12]以及CSTR串连UAF^[8];后者的第1阶段一般为固体渗滤床,第2阶段为上流式厌氧污泥床(UASB)^[8,13-14]、ASBR^[15]、UAF或上流式固定床反应器(UPBR)^[11,16]。这些两相系统的进料方式均为批式进料,处理时间长且不能连续运行。本试验采用的新型两相厌氧系统为4个固体床反应器(第1阶段)串连1个厌氧序批式反应器构成(第2阶段),整个反应器能够连续稳定运行。该系统曾被证明能高效处理秸秆和大蒜废弃物,同时进行能源转化^[15,18-19]。

为了研究该两相系统处理厨余和杂草废弃物的可能性和效率,为规模化建设提供设计依据,笔者对批式与两相系统消化厨余和杂草废弃物的产气效率做了对比研究。

1 试验材料与方法

1.1 批式试验

厨余废弃物为旧金山某废弃物处理公司收集的餐饮业食物废弃物,杂草废弃物取自戴维斯家庭草坪,接种污泥取自奥克兰污水处理厂。所有底物在使用前均保存在-4℃的冰箱中。底物基本性质见表1。所有反应底物均为厨余和杂草废弃物的混合物(下简称混合废弃物,厨余和杂草各50%(质量比))。批式试验设计采用厌氧实验室操作中规定的批式厌氧消化方法,1 L容积的广口瓶作为批式反

应器。设计4个污染负荷(以挥发性固体VS计)水平,分别为6.5、12.5、16.0和20.0 g/L,每个水平2个样本。反应在(50±2)℃恒温培养箱中进行,按照试验设计将不同负荷混和废弃物以及300 mL接种污泥装入反应器,添加蒸馏水到600 mL处。所有反应器用橡胶塞密封并用带孔的螺旋盖固定,用纯氮气吹脱3 min使之保持厌氧状态。设置接种污泥的空白样作为比较,以了解接种污泥对产气率的贡献和影响。

表1 底物基本性质

Table 1 Characteristics of substrates

底物组成	w(TS)/ %	w(VS)/ %	(w(VS)/ w(VSS))/ %	颗粒直 径/mm
厨余废弃物	24.0	21.0	87	<4.0
杂草废弃物	27.0	21.0	78	<40.0
接种污泥(空白)	1.8	0.9	52	<1.0

注:w(TS)、w(VS)和w(VSS)分别为总固体、挥发性固体和挥发性悬浮固体质量分数。

1.2 两相厌氧固体床反应试验

整个系统的反应器用有机玻璃制作,主体结构为圆柱型。固体床反应器(水解酸化反应器)内径12 cm,有效容积1 L;填料序批式反应器(甲烷化反应器)内径16 cm,有效容积2.2 L。固体床反应器顶部设置出气口和回流液进料口,底部设置渗滤液出水口和采样口。渗滤液从4个固体床中流入渗滤液收集箱,然后泵入甲烷化反应器,等量出水再回流至固体床,如此循环运行。反应器系统工艺流程见图1。固体床反应器每3 d进料1次,每次进料97 g(以VS计),12 d为1个周期。渗滤液每天回流6次,每次回流量为70 mL。试验启动阶段先在甲烷化反应器中填满高温厌氧污泥(表1),H1中加入500 g混合废弃物并加污泥到有效容积处,3 d后对H2进行同样步骤操作,如此循环6个月,直到系统稳定运行。

1.3 测试分析方法

总固体(TS)含量和VS按照文献[20]中标准方法测定,沼气产量每日测定1次。批式试验使用压力表(BMP test system-WAL Me-Und Regelsysteme

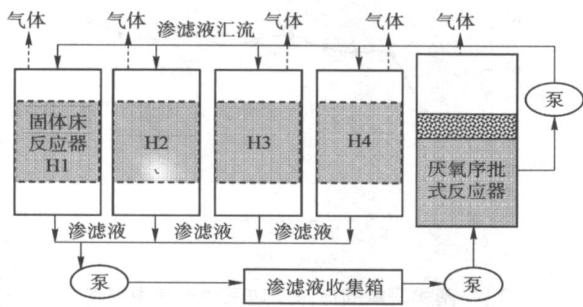


图 1 两相厌氧固体床反应系统

Fig. 1 Schematic diagram of laboratory anaerobic phased solid-bed digester system

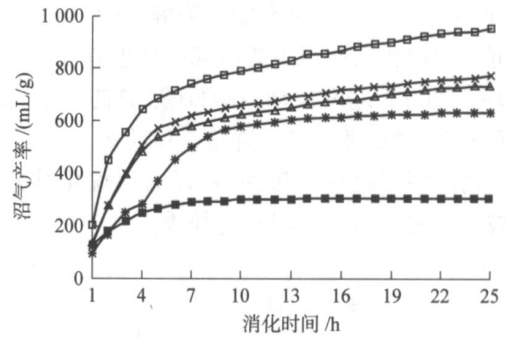
Gmbh) 测定反应器中沼气压力并根据公式换算为沼气产量,两相系统中沼气产量用湿式点数计(wet tip meter)测定,2种测试方法误差小于2%。甲烷成分采用 HP 5890 A 气相色谱(GC)测定,Alltech carbo-spher 离子火焰色谱柱 1.8 m × 0.32 mm,柱压 350 kPa;炉温、注射口温度和检测器温度分别为 100、120 和 120 ;体积分数分别为 60 %和 40 %的 CH₄ 和 CO₂ 标准气体作为标样。pH 采用 Accum AR 50 pH 监测仪测定。

采用 Fisher's 最小显著性差异法(Fisher's LSD)在 = 0.01 和 = 0.05 的 2 个水平下对批式消化产气率显著性差异进行统计分析。

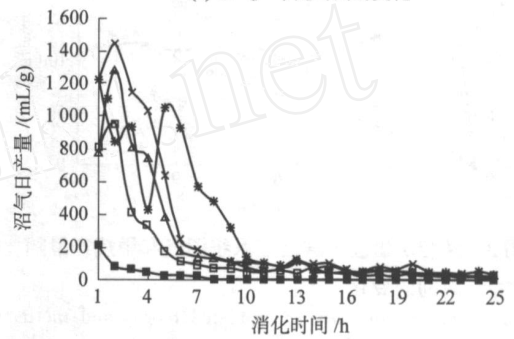
2 结果与讨论

2.1 批式试验结果

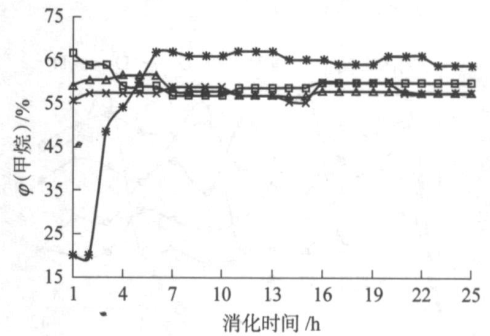
VS 负荷为 6.5、12.5、16.0 和 20.0 g/L 的条件下,沼气产率分别为 1 012、863、879 和 467 mL/g(图 2(a)),甲烷产率分别为 595、442、440 和 316 mL/g,其中接种污泥的沼气产率和甲烷产率分别为 304 和 170 mL/g。可以看出,VS 负荷为 6.5 g/L 时达到最大产气率。此条件下,如果不考虑污泥的贡献,沼气和甲烷产率分别为 708 和 325 mL/g,与文献[1~3]研究结果相似。统计分析结果表明,VS 负荷为 12.5 和 16.0 g/L 时的产气率间无显著性差异。图 2(b)示出 4 种负荷下沼气产气量随消化时间的变化,可以看出,80 %以上的气体产生于反应的前 8 d。从图 2(c)可以看出,当 VS 负荷为 20.0 g/L 时,出现产甲烷抑制,日产气量不稳定,而且在反应的第 1~4 天,甲烷体积分数分别约为 20.0 %、20.1 %、48.7 %和 54.4 %,直到第 5 天以后,稳定在 65 %左右,VS 负荷为 6.5、12.5、16.0 g/L 时的平均甲烷体积分数分别为 60.0 %、58.6 %和 58.1 %。



(a) 沼气产率随时间的变化



(b) 沼气日产量随时间的变化



(c) 甲烷体积分数 φ(甲烷) 随时间的变化

VS 负荷, g/L: □—6.5 ▲—12.5 ×—16.0 ◆—20.0; 污泥—■

图 2 不同负荷下混合废弃物批式厌氧消化结果

Fig. 2 Performances of anaerobic batch digestion of mixed wastes at different loadings: (a) biogas daily production vs. digestion time; (b) biogas yield vs. digestion time; (c) methane content (based on volume) vs. time

2.2 两相厌氧固体床反应试验结果

在 12 d 的消化时间内,两相厌氧固体床反应系统处理混合废弃物的沼气和甲烷累积产量分别为 205.513 和 136.363 L(图 3),相应的沼气和甲烷产率分别为 530 和 351 mL/g。以往批式进料两相固体床反应器有机固体废弃物处理研究中甲烷产率在 135~530 mL/g 之间,但大多反应时间太长,产气量不稳定[14~17]。从图 4 可以看出,固体床中沼气日产量有规律地波动,每个固体床的日产气量在进料后的 1~2 d 内达到一个高峰,在 5.200~5.700 L 之间,随后逐渐平稳降低,最低值在 1.200~1.600 L

之间,这说明随着混合废弃物的降解,日产气量会逐渐降低。甲烷化反应器中的沼气产量也有规律地在 3.779~5.200 L 之间波动,在每次进料的后 1~2 d 内达到一个波峰,随后稍有降落。说明第 1~2 天混合废弃物水解酸化速度较快,可以为甲烷化反应器产生较多的易于转化为沼气的基质。

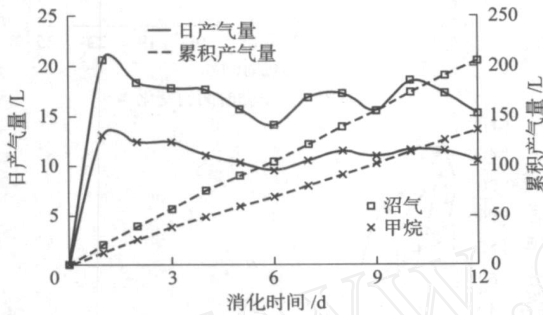


图3 两相厌氧固体床反应系统沼气和甲烷产量随时间的变化

Fig. 3 Changes of daily accumulated biogas and methane production of two-stage anaerobic digester system with digestion time

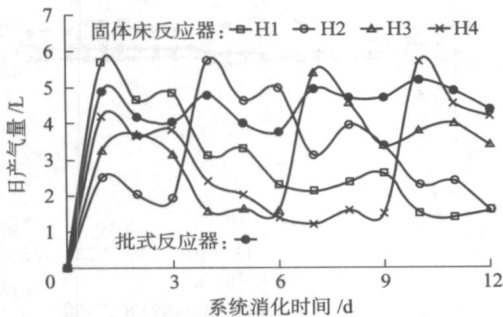


图4 两相厌氧固体床反应系统各反应器日产气量随时间的变化

Fig. 4 Change of daily biogas production at individual digester of two-stage anaerobic digester system with digestion time

4个固体床各自的沼气总产量分别为 36.344、38.630、39.561 和 36.241 L,甲烷化反应器的总沼气产量为 54.736 L,系统沼气日产量和甲烷产量相对比较稳定(图3)。

从图5可以看出,固体床产生的沼气中甲烷含量在进料后的前2d比较低,约为45%,从第3天开始达超过65%并保持相对稳定;甲烷化反应器产生的沼气中甲烷体积分数稳定在75%左右。所以,尽管在进料后的1~2d内,各固体床均有一个日沼气产量高峰,但因甲烷含量偏低,故日甲烷产量波动相对较小,比较平稳。12d消化时间内,系统TS和VS去除率分别为78%和82%。

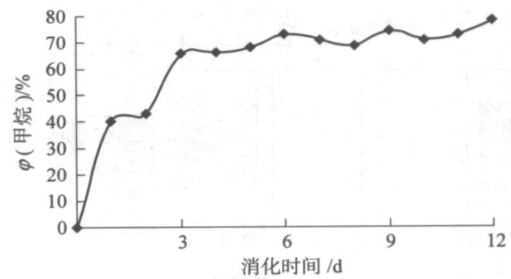


图5 两相厌氧固体床反应系统产气中甲烷体积分数随时间的变化

Fig. 5 Change of methane content in solid bed digesters with digestion time

3 结论与建议

高温批式厌氧消化厨余和杂草废弃物试验结果表明,当污染负荷(以VS计)为6.5 g/L时,得到最大沼气和甲烷产率,分别为1012和595 mL/g;污染负荷为12.5和16.0 g/L时的产气率无显著性差异;污染负荷达到20.0 g/L时,产甲烷活动受到限制,产气不稳定,且甲烷体积分数在反应的前2d降至40%以下。由此可知批式消化效果受污染负荷的限制。利用两相厌氧固体床反应系统处理该混合废弃物时,在12d的消化时间内,沼气和甲烷产率分别为530和351 mL/g,系统TS和VS去除率分别为78%和82%。固体床和甲烷化反应器中的产气量随着消化时间和进料时间的不同有规律地波动,在进料的第1~2天达到高峰,说明混合废弃物在第1~2天的水解酸化速度较快,可以为甲烷化反应器产生较多的易于转化为沼气的基质。固体床产生的沼气中甲烷含量在进料后的前2d的比较低,约45%,从第3天开始超过65%并保持相对稳定;甲烷化反应器产生沼气中甲烷含量稳定在75%左右。试验结果证明,两相厌氧固体床反应系统污染负荷高、产气稳定、周期短,是处理固态有机废弃物的有效方法。建议利用该系统对不同废弃物种类以及不同环境因素进行研究,为工程建设提供更充分的依据。

参考文献

- [1] 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(3): 245-255
- [2] Gunaseelan V N. Biochemical methane potential of fruit

- and vegetable solid waste feedstocks [J]. *Biomass and Bioenergy* 2004 ,26: 389-399
- [3] Zhang R, El-Mashad H M, Hartman K, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 929-935
- [4] Adney W S, Rivard C J, Grohmann K, et al. Characterisation of polysaccharides activity optima in the anaerobic digestion of municipal solid waste [J]. *Biotechnol Lett*, 1989, 11: 207-210
- [5] Ghosh S. Improved sludge gasification by two-phase anaerobic digestion [J]. *J Environ Engin*, 1987, 113: 1265-1284
- [6] Sarada R, Joseph R. A comparative study if single and two stage processes for methane production from tomato processing waste[J]. *Process Biochemistry*, 1995, 31(4): 337-340
- [7] Shin H S, Han S K, Song Y C, et al. Performance of UASB reactor treating leachate from acidogenic fermenter in the two-phase anaerobic digestion of food waste [J]. *Water Res*, 2001, 35: 3441-3447
- [8] Verrier D, Roy F, Albagnac G. Two-phase methanization of solid vegetable wastes [J]. *Biological Wastes*, 1987, 22: 163-177
- [9] Xu H W, Wang J Y, Tay J H. A hybrid anaerobic solid-liquid bioreactor for food waste digestion [J]. *Biotechnol Lett*, 2002, 24: 757-761
- [10] Bouallagui H, Torrijos M, Godon J J, et al. Two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2004, 21: 193-197
- [11] 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 digester [J]. *Bioresource Technol*, 2002, 72: 159-168
- [12] Raynal J, Delgen J P, Moletta R. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 65(1-2): 97-103
- [13] Wang J Y, Zhang H, Stabnikova O, et al. Comparison of lab-scale and pilot-scale hybrid anaerobic solid-liquid systems operated in batch and semi-continuous modes [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40(2): 3580-3586
- [14] Parawira W, Murto M, Read J S, et al. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste [J]. *Process Biochemistry*, 2005, 40: 2945-2952
- [15] Zhang R, Zhang Z. Anaerobic digestion of vegetable waste with an anaerobic phased solids digester system [J]. *Transaction of CSAE*, 2002, 18(5): 134-139
- [16] Viéitez E R, Ghosh S. Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1999, 16(5): 299-309
- [17] Vituria Mtz-A, Mata-Alvarez J, Cecchi F. Two-phase continuous anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 1995, 1(3-4): 257-267
- [18] Zhang Z, Zhang R. Evaluation of different anaerobic digestion systems for biogasification of rice straw [C]. *ASAE Annual International Meeting*. Orlando: FL, July, 1998: 98-4142
- [19] Zhang R, Zhang Z. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system [J]. *Bioresource Technology*, 1999, 68: 235-245
- [20] APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [S]. 18th ed. Washington DC: American Public Health Association, 1998