

两相厌氧消化固体有机废弃物的水解酸化规律

刘广青¹ 张瑞红² 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, 戴维斯 95616, 美国)

摘要 对两相厌氧固体床反应系统 (APS) 处理过程中的水解率和酸化率进行了试验与分析。结果表明:对混合废弃物和厨余废弃物进行厌氧消化时,甲烷化反应器对渗滤液中挥发性脂肪酸 (VFA) 的降解率分别为 73% 和 90%,说明有机物转化为 VFA 更易于被降解;固体床反应器渗滤液中的水解率在消化的第 1 天分别达到 62% 和 58%,随后逐渐上升,到第 4 天以后均超过 75% 并保持稳定;酸化率在消化的第 1 天分别达到 5% 和 20%,之后逐渐增加至 42% 和 32%,说明水解酸化反应的前 12 d,水解反应占主导地位,酸化反应随着消化时间的延长而增强。水解酸化相可以有效地对基质进行水解和酸化,为甲烷化相提供良好基质。APS 系统中 4 个固体床并联使用为甲烷化反应器提供了稳定的基质,同时,利用甲烷化反应器的出水对固体床进行回流冲洗可进一步促进固体床中有机物的分解。

关键词 两相; 厌氧消化; 固体废弃物; 水解; 酸化

中图分类号 X 712

文章编号 1007-4333(2007)01-0073-04

文献标识码 A

Hydrolysis and acidification profiles analysis in two-stage digestion of organic solid waste

Liu Guangqing¹, Zhang Ruihong², 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, 95616, USA)

Abstract The hydrolysis and acidification profiles were studied in the digestion of food wastes and mixture waste using a novel two-stage anaerobic digester system. For digestion of mixture wastes and food waste, the VFA destruction rate was 73% and 90% in methanized reactor, respectively. The hydrolysis rate in the leachate from solid-beds was 62% and 58% at the first digestion day, and reached over 75% after fourth digestion day and keeps stable. Acidification rate were 5% and 20% at the first digestion day, and increased gradually to 42% and 32%, respectively. The results indicated that solid-beds provided easily-degradable substrates for methanized reactor, in while, methanized reactors promoted further hydrolysis and acidification in solid-beds through effluent recirculation.

Key words two-stage; anaerobic digester; solid waste; hydrolysis; acidification

厨余废弃物和绿色废弃物(主要成分杂草)是城市生活垃圾的主要组成部分^[1-3]。近年来的研究结果表明,两相厌氧固体床消化系统在处理厨余废弃物和杂草废弃物时产气稳定,产气率高且产气中甲烷含量较高^[4]。

厌氧过程的中间产物很多,挥发性脂肪酸(VFA)作为重要指标被认为是研究中间产物的重要因素。尤其在两相厌氧消化中,有机物在第 1 阶段被转化为

以各种挥发性脂肪酸为主要成分的液体,然后这些液体作为底物在第 2 阶段中转化为甲烷、二氧化碳等气体^[5];但是高浓度的 VFA 会导致 pH 值下降,抑制水解酸化过程,破坏产甲烷菌的生长,从而导致反应失败。依据 VFA 的产生规律可以计算酸化产率,进而计算水解产物到酸化产物转化的效率和程度^[6-7]。VFA 的总浓度和各种挥发性脂肪酸浓度可以用来评价厌氧反应器的反应状态^[6-9]。

收稿日期: 2006-06-05

基金项目: 国家留学基金委资助项目

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

文献[6]和[8]报道了两相系统处理水果蔬菜废弃物时不同污染负荷下VFA的变化以及水解酸化率与污染负荷的变化关系;文献[10]和[11]报道了产酸相的发酵类型及酸化末端产物在甲烷化反应器内的转化规律,认为VFA浓度、存在形式及各酸之间的比例是衡量厌氧性能的重要指标。

两相厌氧固体床消化系统是一种新型的两相厌氧反应系统,其反应过程中间产物的变化规律尚未见报道,研究其中间产物的变化规律对理解该两相系统的反应机理,从而改善两相系统反应效率具有重大意义。

1 试验材料与方法

1.1 试验底物

试验底物为厨余废弃物、混合废弃物(厨余废弃物与绿色废弃物各50%(质量比))以及接种污泥。厨余废弃物为美国旧金山某废弃物处理公司收集的餐饮业食物废弃物,绿色废弃物(主要成分杂草)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于-4℃冰箱中待用。底物基本性质见表1。

表1 底物基本性质

Table 1 Characteristics of the 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	87.0	<4.0
杂草废弃物	27.0	21.0	78.0	<40.0
接种污泥	1.8	0.9	52.0	<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 反应系统

两相厌氧固体床反应系统见图1,其材料结构以

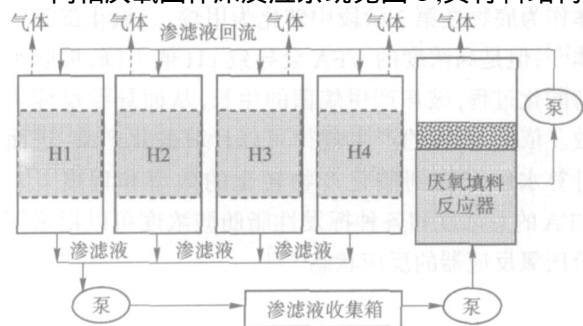


图1 两相厌氧固体床反应系统

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

及运行方式见文献[4]。

1.3 测试分析方法

总固体(TS)、挥发性固体(VS)和挥发性悬浮固体(VSS)按照文献[12]方法测定。总化学需氧量(TCOD)和溶解性化学需氧量(SCOD)质量浓度的测试采用分光光度法测定,测试仪器和试剂分别为HACH公司(美国)生产的化学需氧量(COD)消煮反应器、DR/2000直接读数分光光度计及消化溶解液。挥发性有机酸(VFA)质量浓度采用蒸馏滴定法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 总化学需氧量和挥发性有机酸的变化

2.1.1 混合废弃物 由图2(a)可以看出,处理混合废弃物过程中,固体床渗滤液中TCOD质量浓度在消化的第1天就达到65.85 g/L,之后逐渐降低,12 d后为6.87 g/L;SCOD质量浓度一开始达到40.88 g/L,之后逐渐降至6.20 g/L,但第9天有一定的回升,可能是由于固体床中一些大的颗粒有机物随渗滤液一起通过塞网而导致固体床中溶解性COD质量浓度增大,整个消化过程VFA质量浓度在2.80~3.30 g/L之间,保持相对稳定。

单个固体床中TCOD和SCOD质量浓度变化较大,而渗滤液收集箱中相对比较稳定,其原因是4个固体床依次连续进料,避免了给甲烷化反应器带来较大的污染负荷波动和冲击(图2(b))。从渗滤液收集箱中排出的液体经甲烷化反应器处理后,出水中TCOD和SCOD质量浓度降低了约34%,VFA质量浓度降低了73%(图2(c)),表明渗滤液在甲烷化反应器中得到了较充分的降解,且VFA在甲烷化反应器中首先被降解,同时更多的TCOD被转化为SCOD。

2.1.2 厨余废弃物 进料后的第1天系统固体床反应器中渗滤液TCOD和SCOD质量浓度分别达到68.80和40.35 g/L,VFA质量浓度达到14.00 g/L,随后,三者均逐渐降低(图3(a))。渗滤液收集箱中渗滤液VFA质量浓度保持相对稳定,平均为5.50 g/L(图3(b))。当渗滤液经过甲烷化反应器后,绝大多数VFA转化为沼气,TCOD和SCOD也有一定的降解,TCOD、SCOD和VFA的平均降解率分别为32%、26%和90%。甲烷化反应器出水中VFA质量浓度低于0.80 g/L,表明甲烷化反应器将大部分VFA降解(图3(c))。该出水由于VFA浓度较低,回流至固体床时有利于有机物进一步转化为VFA。

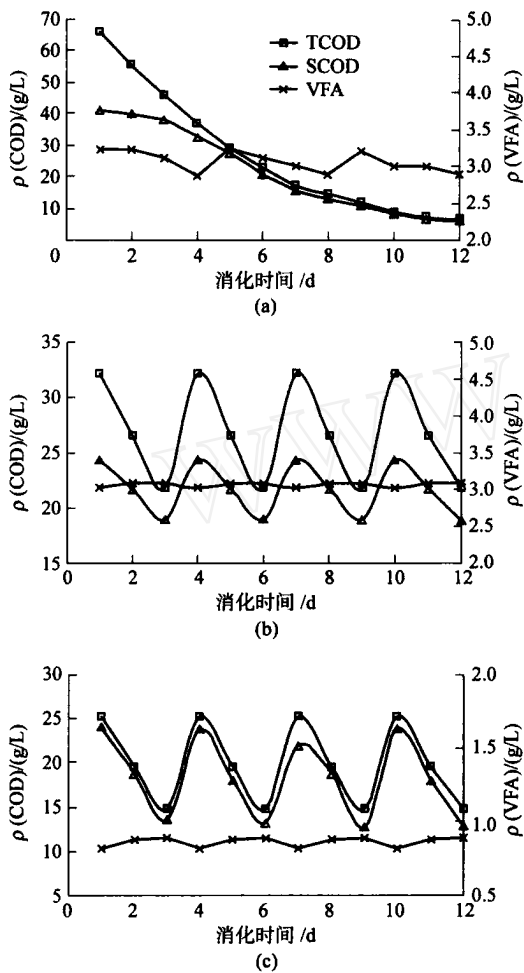


图 2 两相厌氧固体床反应系统处理混合废弃物时固体床反应器(a)、渗滤液收集箱(b)和甲烷化反应器(c)渗滤液中 TCOD、SCOD 和 VFA 质量浓度随时间的变化
Fig. 2 TCOD, SCOD, VFA concentration in solid beds (a), leachate collection tank (b) and biogasification reactor (c) during anaerobic digestion of mixed waste using APS system

文献[7]报道,两相固体床反应系统批式消化模拟城市有机生活垃圾时,由于安装在固体床底部塞网的作用,渗滤液中颗粒 COD 被去除,所以 TCOD 和 SCOD 值十分接近。本试验由于底部塞网空隙直径较大,所以 TCOD 和 SCOD 数值有所差别,这能更好地反映实际工程运行情况。文献[7]表明,在反应的前 60 d 没有渗滤液回流,渗滤液中 SCOD 质量浓度远远高于 VFA,水解是反应前期的主要反应。本研究由于增加了系统回流且连续进料,使固体床中物料能够进一步酸化,为甲烷化反应器提供易于产生沼气的基质。

2.2 水解率和酸化率的变化

从图 4(a)可以看出,混合废弃物和厨余废弃物的

水解率在进料的第 1 天最低,分别为 62 %和 58 %,随后逐渐上升,第 4 天后超过 75 %,并保持相对稳定。消化食物废弃物时渗滤液收集箱中水解率相对较低是由于食物废弃物颗粒较小,容易与渗滤液一起通过塞网而被收集,混合在渗滤液中。混合废弃物由于杂草的过滤作用,颗粒物质不容易混合在渗滤液中。

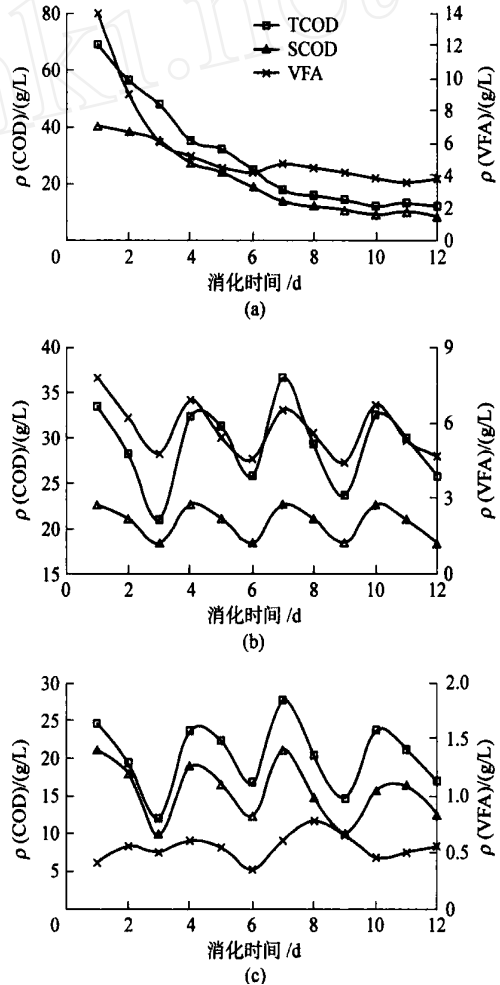


图 3 两相厌氧固体床反应系统处理厨余废弃物时固体床反应器(a)、渗滤液收集箱(b)和甲烷化反应器(c)渗滤液中 TCOD、SCOD 和 VFA 质量浓度随时间的变化
Fig. 3 TCOD, SCOD, VFA concentration in solid beds (a), leachate collection tank (b) and biogasification reactor (c) during anaerobic digestion of kitchen waste using APS system

从图 4(b)可以看出,2 种废弃物的酸化率随着消化时间的延长均逐渐增高,进料后的第 1 天分别为 5 %和 20 %,第 12 天逐渐增加至 42 %和 32 %。此结果与文献[7]报道的 38 %较接近。与水解率相比酸化率较低,说明固体床中水解酸化反应的前 12 d,水解反应占主导地位,酸化反应随着消化时间的延长而增强,但消化时间的延长会降低系统的负荷。

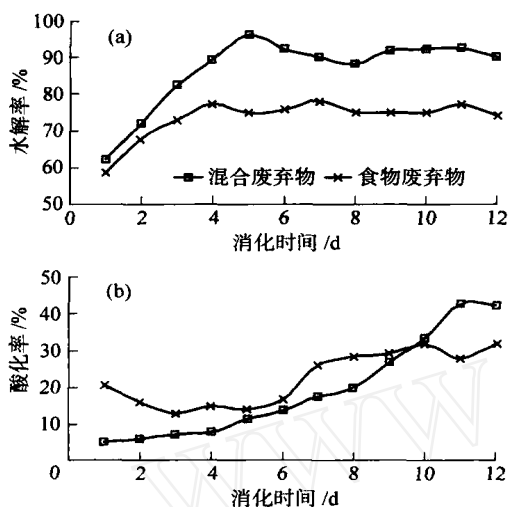


图4 消化混合废弃物和食物废弃物时系统固体床反应器渗滤液收集箱中渗滤液水解率(a)和酸化率(b)随着时间的变化

Fig. 4 Hydrolysis yield (a) and Acidification yield (b) in solid beds during APS digestion of mixture waste

文献[7]报道,两相连续湿式系统处理水果蔬菜垃圾时水解率在系统污染负荷为 $7.5 \text{ g}/(\text{L} \cdot \text{d})$ 时稳定在81%左右,酸化率稳定在38.9%左右,与本研究结果接近。

3 结论

利用两相厌氧固体床反应系统处理有机固体废弃物时,固体床渗滤液中水解率在短时间内可达到75%以上并保持相对稳定,酸化率可以达到40%左右,说明两相系统中的水解酸化相可以有效地对基质进行水解和酸化,为甲烷化相提供良好基质。固体床反应器中TCOD、SCOD和VFA在消化期内逐渐降低,表明有机物在固体床反应器中得到了有效降解;同时,4个固体床反应器并联使用,系统依次连续进料,使得渗滤液收集箱中底物成分比较稳定,不会对甲烷化反应器造成冲击。以往的研究采用的是批式反应系统,料液浓度在系统中逐渐降低从而影响反应器的稳定运行。本系统消化混合废弃物和厨余废弃物时甲烷化反应器渗滤液中VFA的降解率分别为73%和90%,表明有机物转化为VFA更易于被降解。以往的研究证明,当固体床反应器中的VFA质量浓度达到某一数值时,会产生酸抑制,从而导致反应失败,而本研究采用渗滤液循环,利用VFA质量浓度较

低的甲烷化反应器出水对固体床反应器进行回流冲洗,缓解了固体床反应器中VFA的积累,进一步促进了有机物的水解酸化,同时避免了出水排放,省去了后处理。

本研究只对处理过程的中间产物总量进行了测试分析,没有对各个产物的具体成分进行分析,且使用的物料种类比较单一。建议采用更多的废弃物种类对VFA中不同有机酸的变化规律进行进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 张光明. 城市垃圾厌氧消化技术研究[D]. 北京:清华大学,1996
- [2] 苏有勇,张无敌. 我国城市生活垃圾厌氧消化处理的探讨[J]. 能源工程,2004(3):37-39
- [3] 马建立,郭斌,周保华,等. 河北省城市生活垃圾处理现状及产业化分析[J]. 环境卫生工程,2006,14(1):4-6
- [4] 刘广青,张瑞红,董仁杰,等. 批式和两相高温厌氧消化厨余与杂草废弃物对比研究[J]. 中国农业大学学报,2006,11(6):111-115
- [5] Buyukkamaci N, Filibeli A. Volatile fatty acid formation in an anaerobic hybrid reactor[J]. Process Biochemistry,2004,39:1491-1494
- [6] Bouallagui H, Torrijos M, Gdon J, et al. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance[J]. Biochemical Engineering Journal,2004,21:193-197
- [7] Viéitez, Ghosh S. Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation[J]. Biomass and Bioenergy,1999,16(5):299-309
- [8] Raynal J, Delgenès J, Moletta R. Two-phase anaerobic digestion of solid wastes by a multiple liquefaction reactors process[J]. Bioresource Technology,1998,65(1-2):97-103
- [9] Ghosh S. Solid-phase digestion of low-moisture feeds[J]. Biotechnol Bioeng Symp,1984,14:365-82
- [10] 刘敏. 两相厌氧系统中产甲烷相底物转化规律研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2001
- [11] 刘艳玲. 两相厌氧系统底物转化规律与群落演替的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2004
- [12] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater[S]. 18th ed. Washington DC: American Public Health Association, 1998