

餐厨垃圾与市政污泥共消化厌氧产氢研究

岳远¹, 李兵^{1*}, 王伟锋², 徐超¹, 董志颖¹

(1. 宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江环科环境研究院有限公司, 浙江 杭州 310007)

摘要: 为探求高温(55 °C)、高含固率(20%)条件下餐厨垃圾和市政污泥共消化厌氧产氢的性能, 将餐厨垃圾与市政污泥按挥发性固体(VS)质量比(1:1、2:1、3:1、4:1、5:1)混合进行共消化厌氧产氢实验, 观察不同比例混合物料厌氧产氢系统内的 pH、挥发性脂肪酸(VFAs)和氨氮的变化, 以及单位 VS 产气量和氢气的体积分数。结果表明, 餐厨垃圾与市政污泥混合共消化厌氧能取得较好的产氢效果。当餐厨垃圾与市政污泥的物料比为 3:1 时, 厌氧系统单位 VS 产气量和氢气体积分数均达到最大值, 分别为 118.2 mL·g⁻¹ VS 和 37.47%; 各比例混合物料在整个厌氧产氢过程中系统均运行良好, 未出现系统“酸中毒”或失败的现象。

关键词: 餐厨垃圾; 市政污泥; 厌氧发酵; 氢气

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2018) 06-0110-05

餐厨垃圾是生活垃圾中有机相的主要成分, 主要来自于学校、企事业单位、餐饮业以及食品加工行业, 其产生量巨大, 约占生活垃圾的 30%~50%^[1]。2016 年我国餐厨垃圾产生量达到 9.7×10⁷ t, 日均产量超 2.6×10⁵ t^[2]。针对餐厨垃圾含水率高、有机质(可生物降解)含量高、营养丰富等特点, 采用厌氧发酵技术进行处理不仅能实现餐厨垃圾无害化、减量化的处置目标, 还能产生清洁的生物质能(氢气、甲烷), 充分实现餐厨垃圾的资源化利用。然而, 餐厨垃圾易生物降解成分含量高, 采用单一底物进行厌氧发酵时水解反应迅速, 可能导致挥发性脂肪酸(VFAs)的迅速积累, 严重时会引起厌氧发酵系统的失败^[3]。同时, 随着我国城市化进程的不断加快, 市政污泥的产量也大幅增加, 污泥的处置问题日益突出。市政污泥中不仅含有大量的有机质和 N、P、K 等营养元素, 而且含有丰富的厌氧消化细菌, 具有很好的厌氧发酵特性。然而受制于营养不均衡(CN 值偏低)和较慢的水解速率等因素, 以市政污泥为单一底物的厌氧发酵很难达到理想的效果^[4]。

针对单一底物厌氧发酵的缺陷, 不同有机废

弃物的共消化厌氧处理成为研究的主流, 其优点有: (1)混合物料有更均衡的 C/N 和足够量的微量营养元素^[5]; (2)拥有更好的系统缓冲能力^[6]; (3)有效地提高发酵效率、产气效率和系统稳定性^[7]。此外, 王永会等^[8]和李晓帅等^[9]的研究结果表明, 餐厨垃圾与市政污泥共消化厌氧处理可以解决餐厨垃圾单独厌氧消化存在的酸化问题, 还能有效地提高厌氧消化系统的有机负荷率、沼气产气量以及系统稳定性^[10]。

目前关于餐厨垃圾与市政污泥共消化厌氧处理的研究主要集中在厌氧产甲烷方面, 且实验条件多为中温、低含固率, 对于高温、高含固率条件下共消化厌氧产氢的报道较少。丁月玲等^[11]研究了中温条件下有机生活垃圾与脱水污泥厌氧消化的性能, 结果表明有机生活垃圾与脱水污泥 VS 比为 0.6:0.4 时产气效果最佳, 甲烷产量达到 306.3 mL·g⁻¹ VS。刘长青等^[12]研究发现, 在中温条件下餐厨与污泥比为 2:1 时产气效果最佳, 沼气产量可达 451.29 mL·g⁻¹ VS。Fabricia 等^[13]研究了中温条件下餐厨垃圾和粗甘油共消化厌氧产氢的性能, 结果表明当粗甘油的质量分数为 5%时, 系统可获得

收稿日期: 2018-04-16。

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 宁波市科技局科研项目(2015C50043); 王宽诚幸福基金。

第一作者: 岳远(1992-), 男, 河南信阳人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 有机废物生物处理。E-mail: wiselad@163.com

*通信作者: 李兵(1977-), 男, 江苏泰州人, 博士/副教授, 主要研究方向: 固体废物处理与资源化。E-mail: libing@nbu.edu.cn

最大氢气产量, 为 $180 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \text{ VS}$ 。鉴于此, 本研究以餐厨垃圾和市政污泥为研究对象, 考察在高温、高含固率条件下不同比例混合物料的厌氧产氢性能, 通过对发酵过程中 pH、VFAs、氨氮和单位产气率等参数的分析, 确定混合物料厌氧产氢的最优物料比, 以期为后续混合物料联产氢气和甲烷研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

餐厨垃圾取自宁波大学某食堂, 主要成分为米饭、面食、蔬菜、豆类制品、肉类和骨头等。挑出其中的纸巾、纸杯、塑料等杂物后, 用自来水冲洗以降低其油分和盐分含量。沥干后将餐厨垃圾放入 50°C 烘箱进行烘干处理, 然后利用小型粉碎机将其充分粉碎, 置于 4°C 冰箱中保存待用。

市政污泥取自宁波市某污水处理厂污泥脱水车间, 脱水污泥呈硬结板状, 用小型粉碎机进行破碎处理后置于 4°C 冰箱中保存待用。接种液取自某厌氧发酵罐, 经 100°C 、 30 min 热处理后放入 4°C 冰箱中保存待用。餐厨垃圾、市政污泥和接种液的主要理化参数见表 1。

表 1 餐厨垃圾、市政污泥和接种液的理化参数

种 类	TS/ %	VS/ %	pH	TC/ %	TN/ %	脂肪/ %	粗蛋 白/%	碳水化 合物/%	C/N
1	19.49	92.07	5.34	52.96	3.02	17.60	23.19	43.57	17.54
2	44.98	39.72	7.45	24.05	3.76	-	-	-	6.39
3	7.45	94.33	6.17	-	-	-	-	-	-

注: 1 为餐厨垃圾; 2 为市政污泥; 3 为接种液。TS 为总固体, VS 为挥发性固体。

1.2 实验装置

实验所用装置如图 1 所示, 反应容器是若干个

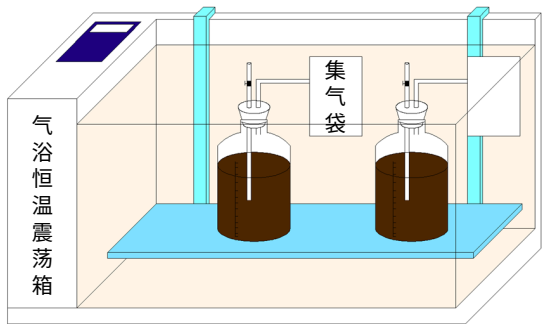


图 1 实验装置示意图

有效容积为 250 mL 的血清瓶。血清瓶用橡皮塞密封, 将 2 支玻璃导管插入瓶中, 其中 1 支插入液面以下, 另 1 支导管尾端与可用于针孔取样的 3000 mL 集气袋连接。气浴恒温振荡箱工作温度为 55°C , 往复运动速度为 $160 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

1.3 实验方法

根据餐厨垃圾和市政污泥碳氮比的特点, 将餐厨垃圾与市政污泥按照(1:1、2:1、3:1、4:1、5:1, 以 VS 计)比例混合后分别置于血清瓶中, 各添加 10% 体积的接种液, 用超纯水将物料含固率调至 20%, 每组设 2 个重复。向血清瓶中通入高纯氮气 5 min , 用橡皮塞封住瓶口。将反应装置置于 55°C 的气浴恒温振荡箱中, 通过往复运动进行物料的搅拌。反应启动后, 定时抽取发酵液分析液样的成分(pH、VFAs 和氨氮等)变化情况, 记录气体体积, 测定气体成分。有机废弃物的厌氧产氢过程比较迅速且短暂, 在已有预实验的基础上, 本研究将厌氧产氢实验周期定为 48 h , 按取样时间间隔将实验分为 3 个阶段: 第 1 阶段($0 \sim 12 \text{ h}$)每隔 3 h 取样 1 次; 第 2 阶段($12 \sim 24 \text{ h}$)每隔 6 h 取样 1 次; 第 3 阶段($24 \sim 48 \text{ h}$)每隔 12 h 取样 1 次。

1.4 分析方法

总固体和挥发性固体采用重量法进行测定^[14], 总氮和粗蛋白采用凯氏氮法测定^[15], 碳水化合物采用苯酚硫酸法测定^[16], 脂肪含量采用索氏萃取法测定^[17], 氨氮浓度采用纳氏比色法测定^[14], pH 采用 METTLER TOLEDO S220-K 型 pH 计测定, VFAs 和氢气体积分数采用气相色谱法测定。VFAs 的质量浓度之和即为总酸的质量浓度, VFAs 气相色谱测定条件为: 岛津 GC-2010 气相色谱仪, 发酵液在 $6000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心 10 min , 过 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜后, 进入气相色谱仪; 采用 AT-FFAP 毛细管柱 $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.5 \mu\text{m}$ (中国科学院兰州化学物理研究所提供), 进样口温度为 250°C 、柱温为 180°C 、检测器温度为 250°C , 载气为高纯氮气。

2 结果与分析

2.1 发酵液中 pH 的变化

pH 是厌氧发酵过程中重要的控制参数, 能够影响到微生物细胞膜所带的电荷, 从而影响细胞对营养物质的吸收状况。厌氧产氢阶段微生物的

适宜 pH 值为 5.5~6. 图 2 为不同物料比系统中 pH 的变化曲线. 从图 2 可以看出, 不同混合比物料体系中, pH 总体呈先升后降趋势. 在厌氧系统启动前 9 h, pH 呈上升趋势, 这可能是由于厌氧系统启动后体系内微生物将易降解的蛋白质类化合物迅速分解生成大量氨氮, 而氨氮的生成速度大于有机酸, 致使系统 pH 升高. 9 h 后系统内 pH 值开始下降, 其中以 9~24 h 内降幅最为明显, 表明此段时间系统内物料的水解酸化速率很快, 进而产生大量的 VFAs, 使得系统内 pH 值迅速下降. 餐厨与污泥物料比为 1:1 的实验组中, pH 的下降趋势稍缓, 同时下降幅度也较其他组小, 这是由于 1:1 实验组物料中市政污泥所占比重较大, 而市政污泥呈碱性, 对由于水解酸化反应产生的 VFAs 有很好的中和作用, 因此体系中 pH 的下降趋势较为缓和, 幅度也较小. 物料比为 3:1 和 4:1 的实验组中, pH 的变化趋势基本相似, 同时反应结束时系统内 pH 值也较为接近. 物料比为 5:1 的实验组, 在 48 h 的发酵周期中 pH 值在反应结束后降至 4.37, 为整个实验周期中的最小值. 在厌氧产氢反应后期, 36 h 后各实验组 pH 值基本维持稳定, 表明系统中易被降解有机物的水解酸化反应已初步完成, 影响系统内 pH 值的两个影响因子 VFAs 和氨氮的含量达到动态平衡, 因此系统酸碱环境保持相对稳定.

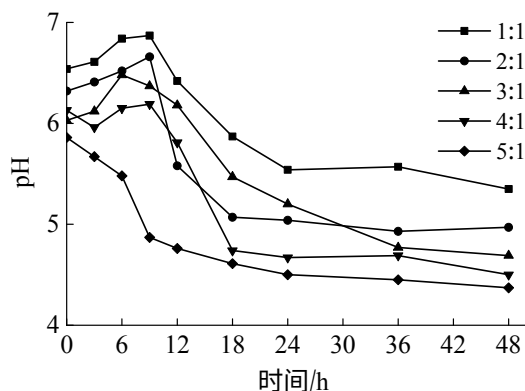


图 2 不同物料比系统中 pH 的变化曲线

2.2 发酵液中 VFAs 的变化

VFAs 是厌氧发酵过程中重要的中间代谢产物, 是厌氧发酵系统高效稳定运行的关键影响因子, 对发酵系统的稳定性起着重要的指示作用. 厌氧系统启动后, 在整个发酵周期内各实验组的 VFAs 浓度均一直处于上升趋势(图 3), 其中物料比为 5:1

的实验组在反应结束后达到 $6485 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 从图 3 可看出, 发酵系统启动后的 3~18 h, VFAs 浓度基本呈线性增长趋势, 这是因为接种微生物进入到一个新的生长环境, 适应环境条件后微生物菌群数目迅速增多, 物料中的小分子有机物被产酸菌利用并转化释放出大量有机酸, 这与 pH 值的变化是相对应的. 随着反应的进行, 18 h 后 VFAs 的积累速率明显下降, 这可能是由于物料中的有机物不断被消耗, 系统中可被产酸菌利用的有机物含量减少, 从而导致水解酸化速率降低; 另一方面发酵系统内的 pH 值迅速降低, 改变了微生物的生长环境, 影响了部分水解酸化细菌的活性. 除物料比为 5:1 的实验组外, 24 h 后各实验组 VFAs 浓度基本趋于稳定. 物料比为 4:1、3:1、2:1 和 1:1 的实验组, 在反应结束后系统中 VFAs 分别达到 5859、4798、4376、3378 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中 5:1 实验组的 VFAs 含量是 1:1 实验组的 1.9 倍. 各实验组中随着物料中市政污泥比例的提高 VFAs 含量呈现出递减规律, 主要是由于市政污泥中的有机质含量相对餐厨垃圾较低, 因此物料中市政污泥比重大的实验组产酸量较低.

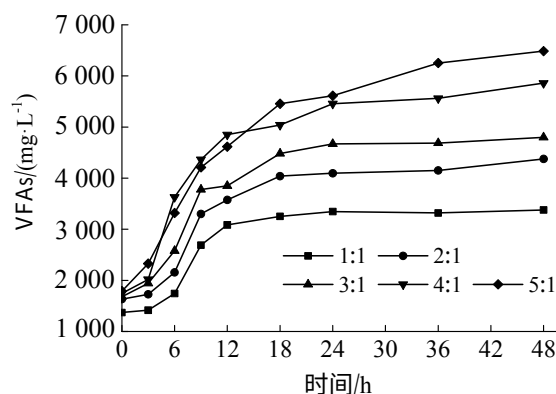


图 3 不同物料比系统中 VFAs 的变化曲线

2.3 发酵液中氨氮的变化

氨氮是微生物生长所必需的物质, 同时在维持发酵系统 pH 值方面发挥着一定作用, 其含量高低会影响厌氧系统的稳定性. 在厌氧发酵过程中, 氨氮主要来源于蛋白质和核酸等大分子含氮有机物的降解. 不同物料比条件下各发酵液中的氨氮变化如图 4 所示. 在餐厨垃圾和市政污泥共消化厌氧产氢的过程中, 氨氮的总体含量较低, 质量浓度在 $127.3 \sim 437.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内波动. 在厌氧反应前

24 h, 氨氮浓度出现急速增长, 这是由于物料中易被降解的蛋白质、氨基酸以及其他含氮有机物被微生物迅速分解, 除少量氮素被微生物利用转化为细胞组织外, 其余主要以 NH_4^+ 形式存在于消化系统中, 从而造成氨氮浓度的积累。24 h 后, 氨氮的积累速度明显放缓, 保持较低的增长速率, 直至厌氧反应结束。物料比为 1:1 和 2:1 的实验组, 发酵过程中氨氮的变化情况较为相似, 同时反应结束时发酵液中的氨氮值也较为接近, 且明显低于另外 3 组。而物料比为 3:1 和 4:1 实验组则在整个厌氧发酵过程中氨氮的变化趋势较为相似, 这可能是由于物料比 3:1 和 4:1 实验组底物的理化性质比较接近所致。

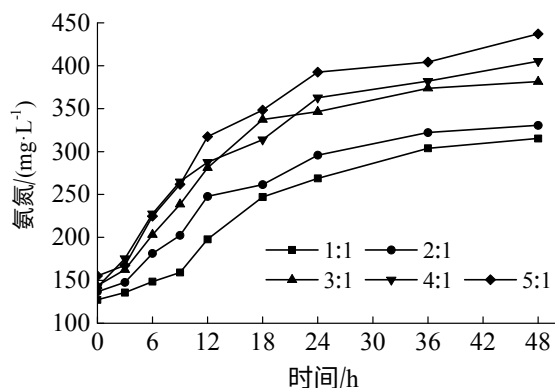


图4 不同物料比系统中氨氮的变化曲线

2.4 单位 VS 产气量和氢气体积分数

厌氧消化的主要目的是把有机物转化为生物质能源, 物料中单位 VS 产气量是评价厌氧消化效率高低的指标。混合物料厌氧发酵产氢过程中各实验组的产气效率如图 5 所示。从图 5 可知, 在餐厨与污泥的物料比为 1:1、2:1 和 3:1 实验组中, 单位 VS 产气量随物料中餐厨比重的增加而增加, 其中物料比 3:1 时厌氧系统产气效率最高, 达 $118.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VS}$ 。之后随着物料中餐厨占比的提高, 物料比 4:1 和 5:1 实验组中单位 VS 产气量则出现下降, 物料比 5:1 实验组单位产气量为 $57.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VS}$, 略低于 1:1 实验组。5 个实验组的氢气体积分数表现出与单位 VS 产气量类似的规律。随着餐厨占比的增加氢气体积分数增大, 在物料比为 3:1 时达到最大值, 为 37.47%, 是 1:1 实验组的 1.95 倍。之后随着餐厨占比的进一步提高出现下降。物料比 5:1 实验组中, 虽然单位产气量低于 1:1 实验组,

但氢气的体积分数却高于 1:1 实验组。值得注意的是, 物料比为 3:1 和 4:1 实验组的单位 VS 产气量值和氢气体积分数都较为接近。这表明当餐厨垃圾与市政污泥的物料比在 3:1 左右时, 共消化厌氧产氢阶段微生物可以得到更好的生长环境, 从而获得较高的产气效率和氢气浓度。

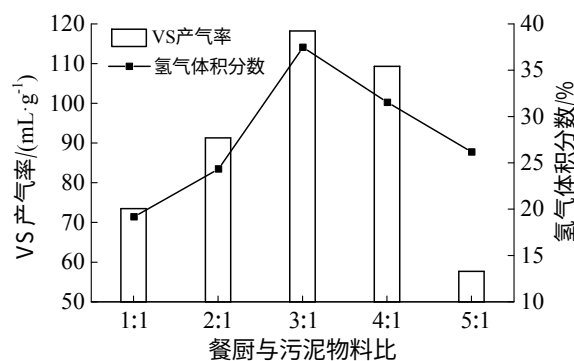


图5 单位 VS 产气量和氢气的体积分数

3 结论

(1)餐厨垃圾与市政污泥在高温、高含固率条件下共消化厌氧产氢过程比较迅速, 在厌氧反应启动后 3~18 h 内, pH、VFAs 和氨氮的变化都较为显著, 在 18 h 后各参数的变化则相对平稳。

(2)系统的 pH 值和 VFAs 浓度达到 $4.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6485 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时厌氧系统仍然运行良好, 并未出现“酸中毒”现象; 氨氮浓度在整个反应过程中保持较低水平, 且始终维持在正常范围内。

(3)不同比例混合物料中, 当餐厨垃圾与市政污泥混合比为 3:1 时, 共消化厌氧产氢系统能获得最佳产气效果, 系统单位 VS 产气量和氢气的体积分数均达到最大值, 分别为 $118.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ VS}$ 和 37.47%。

参考文献:

- [1] 谢炜平, 梁彦杰, 何德文, 等. 餐厨垃圾资源化技术现状及研究进展[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(2):43-45.
- [2] 中国信息研究所. 2017~2022 年中国生活垃圾处理行业发展前景与投资预测分析报告[R]. 北京: 中国信息研究所, 2017.
- [3] 张丽军. 城市餐厨垃圾特点及处理技术分析[J]. 环境与发展, 2017, 29(5):232-234.
- [4] 郝晓地, 张璇蕾, 刘然彬, 等. 剩余污泥转化能源的瓶颈与突破技术[J]. 中国给水排水, 2014, 30(18):1-7.

- [5] Wang X, Yang G, Feng Y, et al. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 120:78-83.
- [6] Xie S, Lawlor P G, Frost J P, et al. Effect of pig manure to grass silage ratio on methane production in batch anaerobic co-digestion of concentrated pig manure and grass silage[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(10): 5728-5733.
- [7] Nathan D, Ronald W, Randy P, et al. Increased biogas production in a wastewater treatment plant by anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewer sludge: A full scale study[J]. *Water Science & Technology*, 2011, 64:1851-1856.
- [8] 王永会, 赵明星, 阮文权. 餐厨垃圾与剩余污泥混合消化产沼气协同效应[J]. *环境工程学报*, 2014, 8(6): 2536-2542.
- [9] 李晓帅, 张栋, 戴翎翎, 等. 污泥与餐厨垃圾联合厌氧消化产甲烷研究进展[J]. *环境工程*, 2015, 33(9):100-104.
- [10] 廖燕. 市政污泥与餐厨垃圾混合共厌氧消化性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2012.
- [11] 丁月玲, 张焕焕, 董滨, 等. 有机生活垃圾与脱水污泥协同厌氧消化工艺的性能[J]. *净水技术*, 2017, 36(2): 40-44.
- [12] 刘长青, 薛珊, 金秋燕, 等. 餐厨垃圾与市政污泥混合比对厌氧消化性能的影响[J]. *中国沼气*, 2018, 36(2): 48-51.
- [13] Fabricia M S S, Luciano B O. Hydrogen production through anaerobic co-digestion of food waste and crude glycerol at mesophilic conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(36):22720-22729.
- [14] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998:533-537.
- [15] Hall N G, Schonfeldt H C. Total nitrogen vs amino-acid profile as indicator of protein content of beef[J]. *Food Chem*, 2013, 140:608-612.
- [16] 林加涵. 现代生物学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000:236-239.
- [17] Liu X, Liu H, Chen J, et al. Enhancement of solubilization and acidification of waste activated sludge by pretreatment[J]. *Waste Manage*, 2008, 28:2614-2622.

Study on hydrogen production by anaerobic co-digestion of kitchen waste and sewage sludge

YUE Yuan¹, LI Bing^{1*}, WANG Wei-feng², XU Chao¹, DONG Zhi-ying¹

(1.Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Zhejiang Environmental Science Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310007, China)

Abstract: This study was aimed to investigate the anaerobic hydrogen production from kitchen waste and sewage sludge under high temperature (55 °C) and high solid content (20%). Hydrogen production by anaerobic co-digestion was tested under different mixing ratios (kitchen waste : sewage sludge = 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1 by VS). The variation of pH, ammonia nitrogen, volatile fatty acids (VFAs), gas production and the volume fraction of hydrogen were collected. The results showed that gas production and the volume fraction of hydrogen reached the highest values of 118.2 mg·L⁻¹ VS and 37.47% respectively at the mixing ratio of 3:1. The co-digestion system was effective to eliminate acidosis during the entire process of the experiment.

Key words: kitchen waste; sewage sludge; anaerobic fermentation; hydrogen

(责任编辑 史小丽)