

餐厨垃圾厌氧干发酵产甲烷试验研究

王彦玲¹, 董志颖², 樊星^{3*}, 王大龙⁴

(1.宁波大学 校园规划与建设处, 浙江 宁波 315211; 2.宁波大学 土木与环境工程学院, 浙江 宁波 315211;
3.宁波市城市基础设施建设发展中心, 浙江 宁波 315040; 4.宁波大学科学技术学院, 浙江 宁波 315300)

摘要: 为了探索餐厨垃圾高温干发酵的稳定性运行条件, 采用经三相分离后的餐厨垃圾为原料, 发酵罐污泥为接种污泥, 在高温干式条件下开展连续厌氧发酵产甲烷试验研究. 结果表明, 餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷的最佳容积负荷为 $3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 容积产气率为 $2.53 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 原料产气率为 $0.61 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 甲烷体积分数为 52.82%. 该厌氧干发酵产甲烷工艺可实现高温、高含固率且高负荷条件下的稳定运行.

关键词: 餐厨垃圾; 干式; 高温; 厌氧发酵

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2020) 06-0059-05

近年来, 我国不断开展了餐厨垃圾规模化厌氧发酵产甲烷工艺的研究及工程应用探索^[1], 总体来说, 实际运行状态良好的处理工程为数不多, 主要问题表现在: (1)前处理不精细导致物料中杂质含量高; (2)制浆技术不过关导致物料达不到产甲烷要求; (3)发酵过程控制不够严密导致产气不稳定且系统易崩溃; (4)过程温度一般为常温或 35~45 ℃, 含固率小于 10%甚至 5%, 导致容积负荷、容积产气率均不高, 且不够集约化^[2]. 与此同时, 餐厨垃圾干式高温厌氧发酵已成为国内外研究热点^[3-5]. 为保证厌氧发酵的稳定性, 处理设施需对餐厨垃圾进行分选、除砂、破碎、三相分离等预处理, 分离后得到的固态物料具有含固率高、含油量及含盐量低等特点, 适合用于高温干式(含固率大于 20%)厌氧发酵^[6]. 目前, 现有处理工程主要将这些固态物料通过制造饲料或者混合发酵等方式进行处置, 但同时也存在着同源污染、低效等问题. 因此, 餐厨垃圾固态部分的合理化处理仍然是一个亟待解决的问题.

本文利用餐厨垃圾三相分离后的固态物料开展高温厌氧干发酵试验, 分析容积负荷变化对发

酵系统产甲烷能力、处理效果和运行稳定性的影响, 以期餐厨垃圾高温厌氧干发酵的中试及工程应用提供技术支持.

1 材料和方法

1.1 发酵原料与接种污泥

进料餐厨垃圾固相物料取自宁波开诚生态技术有限公司生产车间. 餐厨垃圾运至现场后经过分拣、除砂、破碎、制浆、高温蒸汽提油等预处理后, 用离心机实现油、水、固三相分离, 发酵原料为餐厨垃圾三相分离后的固态原料. 启动污泥取自该公司正在运行的 CSTR 高温厌氧发酵罐. 酸化液为公司现有水解酸化池中的发酵液. 餐厨垃圾、接种污泥及酸化液的具体性质见表 1.

表 1 餐厨垃圾、酸化液及接种污泥的理化性质

物料	pH	TS/%	VS/%	TN/%	C/N
餐厨垃圾	4.34	25.66	83.95	4.44	10.97
接种污泥	7.05	2.77	55.07	11.70	11.70
酸化液	3.81	7.98	76.39	3.42	12.96

注: TS 为含固率, VS 为挥发性固体, TN 为总氮, C/N 为碳氮比, 其中 VS 和 TN 指标以在物料中干固体的质量百分比表示.

收稿日期: 2019-08-21.

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

基金项目: 国家住建部研究开发项目(2018-K7-010); 浙江省自然科学基金/公益技术项目(LGF19E080006); 宁波市科技局项目(2015C50043).

第一作者: 王彦玲(1989-), 女, 浙江宁波人, 工程师, 主要研究方向: 城市固体废弃物处置. E-mail: wangyanling1@nbu.edu.cn

*通信作者: 樊星(1989-), 男, 浙江宁波人, 工程师, 主要研究方向: 城市固体废弃物处置. E-mail: fanxing@nbu.edu.cn

1.2 试验设计

试验采用高温干式两相厌氧发酵工艺,其中产酸相采用兼性厌氧发酵,水浴加热;产甲烷相采用厌氧发酵,温度利用设备自动化控制。

为提高后续产甲烷过程的稳定性,产酸相将餐厨垃圾和酸化液按比例混合均匀。通过前期试验确定混合体积比为10:1,每天早晚人工搅拌各一次,水解酸化10 d^[7]。

产甲烷相试验以湿式方法启动,开始时向反应罐中一次性加入占罐体有效容积80%的接种污泥^[8],自动搅拌,搅拌过程中投放少量餐厨垃圾和葡萄糖调节驯化,直至系统稳定产气。而后进入产甲烷阶段,每天进出料一次,有机负荷率(Organic Loading Rate, OLR)由 $2.55 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 逐步提高至 $17 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 。考虑到干式厌氧发酵在实际工程应用中难以实现连续搅拌,本试验仅在进出料时搅拌20 min,搅拌速率为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试验运行条件见表2。

表2 餐厨垃圾高温干式厌氧发酵试验运行条件

处理组	OLR/($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)
处理1	0
处理2	0.80
处理3	1.33
处理4	2.66
处理5	3.99
处理6	5.32

1.3 试验装置

产酸相采用5 L有机玻璃反应器,有效容积为4 L。产甲烷相采用10 L定制不锈钢厌氧发酵反应器,有效容积为8 L,内设搅拌系统、温度自动化控制系统、pH在线监测系统、进料阀门及出料阀门等。

1.4 测试方法

TS和VS采用烘干称重法测定^[9];pH采用梅特勒公司405型电极在线自动监测;产气量采用排水法测定;甲烷含量按气相色谱法使用气相色谱仪(GC-2010,日本岛津)测定,载气为高纯氮气,流量为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,PorapaK-N色谱柱和FID检测器,柱箱温度为 25°C ,进样口温度为 140°C ,检测器温度为 120°C 。试验选用已知浓度的甲烷和二氧化碳混合气体作为标准气体,采用外标法测定甲烷和

二氧化碳的含量^[10]。

2 结果与分析

2.1 启动阶段

试验接种低含固率发酵液作为启动基质,前5 d定时试验性连续投加30 g餐厨垃圾用以增加系统营养,避免产甲烷菌处于饥饿状态;第7和第9天分别加入易降解的葡萄糖10 g,最终系统pH回升至8.0左右,产气稳定在4 L左右,启动周期为35 d。

根据厌氧消化的四阶段理论,在发酵产酸阶段主要是将餐厨垃圾中的小分子有机物分解转化为挥发性有机酸(VFA)和醇类等物质,以供产甲烷细菌利用产气^[11]。pH是系统中VFA与总碱度共同作用的直观体现。从图1可以看出,启动前期阶段(试验前8 d)系统pH迅速降低,降至6.35时发酵罐不再产气,最低达到5.48。当发酵经过14 d的稳定期后(试验第9到第22天)pH开始逐渐上升,最终在第24天达到6.5^[12]以上并稳定产气,这表明发酵系统成功启动。启动阶段pH剧烈波动主要是因为产甲烷菌对厌氧环境要求十分严格。产甲烷菌在厌氧污泥的发酵初期受到抑制从而导致系统挥发性有机酸不断积累,进而造成系统pH与产气量迅速下降^[13]。经过5 d的驯化及调节后,系统基本达到严格厌氧环境,VFA的消耗与产出达到平衡。之后产甲烷菌在14 d的稳定期不断生长,过程中大量的VFA被消耗,最终体现为pH升高并且系统开始稳定产气。同时,在调节驯化阶段餐厨垃圾和葡萄糖的水解酸化在短时间内加速了系统的水解酸化进程,导致pH下降^[14]。

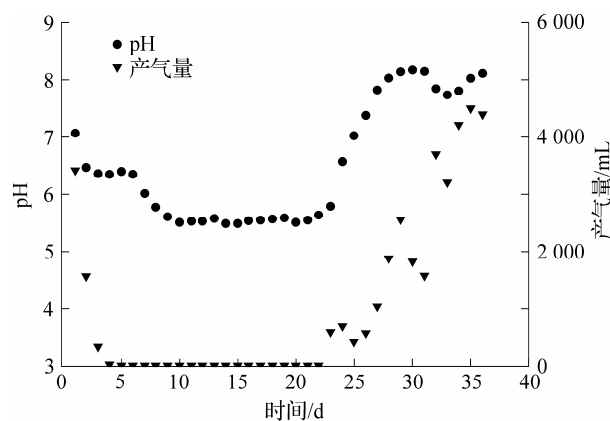


图1 启动阶段系统pH值随时间的变化情况

2.2 连续培养阶段系统 pH 的变化与分析

细胞外液的酸碱度是影响其渗透压的关键因素, 偏高或偏低均会影响微生物活性, 因此 pH 可以作为发酵过程调控的重要监测指标^[15-16]. 连续培养阶段, 系统在不同容积负荷条件下的 pH 变化情况如图 2 所示.

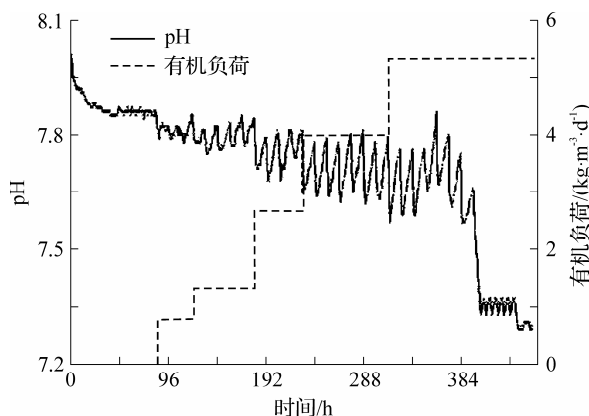


图2 连续培养阶段系统 pH 的变化情况

在相同容积负荷条件下, pH 值变化趋势基本相同, 即先下降后回升的周期性变化, 每个周期持续约 4h. 这表明在投加物料后, 系统中有机物水解酸化产出过量的VFA, 经过4h左右的时间, VFA的产出与消耗水平逐渐恢复至进料前的水平.

在不同容积负荷条件下, pH 值的变化情况不同. 容积负荷从 $0.80 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 增加至 $5.32 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, pH 的波动幅度由 0.07 增至 0.17, pH 最低值由 7.28 降至 7.09, 平衡时的 pH 值由 7.37 降至 7.26. 由不同负荷条件下系统初始 pH 可以看出, 随着容积负荷提高, 系统 pH 不断下降, 这说明整个厌氧系统的 VFA 仍在不断累积, 累积的 VFA 可能是由丙酸、丁酸以及酮醇类物质等难降解的有机化合物进一步降解产生的. 由图 2 还可以看出, 在连续培养阶段系统添加物料之后, pH 波动范围控制在 ± 0.5 之内, 这也说明稳定产气阶段系统可以在短时间内达到新的平衡.

2.3 连续培养阶段系统产气量的变化与分析

在稳定运行阶段, 产甲烷相的容积产气率与有机负荷成正相关(见图 3). 启动阶段(有机负荷为 0 时)产甲烷菌利用物料中原有的挥发性有机酸发酵产气, 容积产气率稳定到 $0.35 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$; 随着有机负荷的添加, 容积产气率连续 21 d 持续上升, 最终稳定到 $2.60 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 当有机负荷进一步提

高至 $5.32 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 容积产气率波动较大, 最低为 $0.88 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 最高为 $2.60 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. 容积产气率最低时, 停止进料 1 d, 之后容积产气率先恢复至 $2.00 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 而后逐渐降低, 最终停止产气.

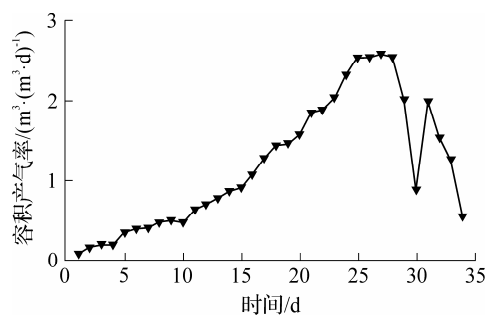


图3 试验运行过程中容积产气率的变化曲线

原料产气率体现了产甲烷相中餐厨垃圾可分解有机物的降解水平^[17]. 如图 4 所示, 在相同容积负荷条件下, 产气率基本呈上升趋势, 当容积负荷为 $1.33 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 产气率最高可以达到 $0.65 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$. 容积负荷增加时, 产气率先明显下降, 而后逐渐稳定. 从整体来看, 原料产气率随着容积负荷提高呈相对稳定状态, 平均为 $0.52 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; 当容积负荷增加至 $5.32 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 原料产气率明显下降, 这是因为餐厨垃圾厌氧发酵过程中随着容积负荷的增加, 快速的酸化过程导致 VFA 大量积累, 使得甲烷产率不断降低^[18]. 这也表明在此负荷条件下, 产甲烷相内微生物对原料的利用程度大大降低.

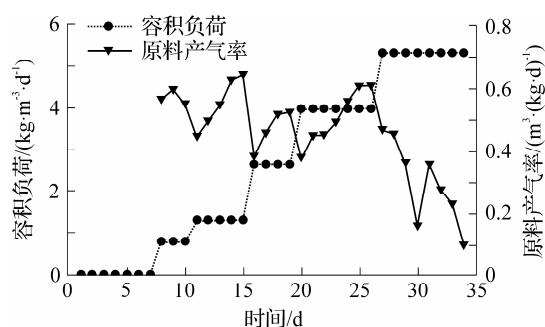


图4 试验运行过程中容积负荷和原料产气率的变化

2.4 连续培养阶段甲烷体积分数变化与分析

连续培养阶段, 系统产气量总体呈先上升后下降的趋势, 甲烷体积分数和平均产甲烷率较为稳定, 容积负荷为 $3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时甲烷体积分数最高, 为 52.82%, 具体见表 3.

表3 试验正常运行时系统产甲烷情况

OLR/ ($\text{kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$)	产气量/ mL	甲烷体积 分数/%	甲烷日 产量/mL	甲烷产量/ ($\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1}$)
0	1 921	50.11	962.61	—
0.80	3 808	51.04	1 943.60	762.19
1.33	6 124	50.87	3 115.28	733.01
2.66	9 565	51.55	4 930.76	580.09
3.99	16 831	52.82	8 890.13	697.26
5.32	13 390	47.33	6 337.49	372.79

试验正常运行时(即 $\text{OLR} \leq 3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$), 甲烷日产量随着容积负荷的增加而升高, 不同容积负荷水平下分别可以达到 962.61、1 943.60、3 115.28、4 930.76、8 890.13 mL。投料容积负荷为 $3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 平均日产甲烷量达到最高值 8 890.13 mL。这是因为在初始阶段, 产甲烷菌种群数量仍处于较低水平, 未能有效分解利用系统中的挥发性有机酸; 在连续培养阶段, 餐厨垃圾经过水解酸化、产氢产乙酸等阶段为水酸化菌和产甲烷菌持续提供能源物质, 但是进料容积负荷过高, 系统会产生过量的挥发性有机酸等物质, 导致系统失衡, 停止产气^[19]。从表 3 并结合图 3 可以看出, 进料容积负荷提高至 $5.32 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 系统 pH 迅速降低, 产气量大大减少, 最终停止产气, 这说明在小试水平下系统进料容积负荷达到极限。

3 结论

在试验室规模下, 取用三相分离后的餐厨垃圾进行高温干式厌氧发酵, 启动和运行共 70 d, 容积负荷从 0 逐渐增至 $5.32 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 试验得到以下结论:

(1)在小试、高温条件下, 可以通过接种湿式发酵污泥, 间歇性投放低负荷餐厨垃圾来启动餐厨垃圾厌氧干发酵。

(2)应用 CSTR 干法厌氧发酵系统处理高含固率餐厨垃圾可获得较为理想的运行效果。当容积负荷为 $3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 时, 容积产气率为 $2.53 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, 原料产气率为 $0.61 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, 气体甲烷体积分数为 52.82%, 厌氧系统整体产沼效率及品质较高。

(3)厌氧微生物对新增负荷冲击需要 3~4 d 来适应, 从而使得餐厨垃圾厌氧干发酵能够稳定运行。

(4)餐厨垃圾厌氧干发酵系统失稳后, 降低负荷、投加葡萄糖等常规措施难以有效缓解系统失衡问题, 其原因可能与所采用的物料具备低 C/N 值的性质以及反应体系中氨氮与 VFA 复杂的相互作用有关, 其机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 毕珠洁, 邵俊, 许碧君. 中国餐厨垃圾管理现状研究[J]. 环境工程, 2016, 34(增 1):765-768.
- [2] 王金辉, 饶坤, 黄安娜, 等. 中温 UASB 反应器处理餐厨垃圾废水中试研究[J]. 中国给水排水, 2016, 32(17):1-5.
- [3] 高常卉, 黄振兴, 赵明星, 等. 餐厨垃圾厌氧干发酵产氢特性及其调控[J]. 环境工程学报, 2018, 12(6):1843-1852.
- [4] 任维琰, 李勇, 顾广发. 餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷综述[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(6):331-334.
- [5] 刘新媛, 鲍振博, 彭锦星, 等. 餐厨垃圾厌氧发酵制氢技术的研究进展[J]. 天津农学院学报, 2017, 24(2):95-99.
- [6] Abbassi-Guendouz A, Brockmann D, Trably E, et al. Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation[J]. Bioresource Technology, 2012, 111(3):55-61.
- [7] 樊星. 餐厨垃圾高温干式厌氧发酵试验研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2015.
- [8] 蒋建国, 吴时耍, 隋继超, 等. 易腐有机垃圾单级高固体厌氧消化实验研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4):1104-1108.
- [9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [10] Angelidaki I, Sanders W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants[J]. Reviews in Environmental Science & Bio/Technology, 2004, 3(2):117-129.
- [11] Zeikus J G. Microbial population in digesters[C]// Stafford D A, Wheatley B I, Hughes D E. Proceedings of the First International Symposium on Anaerobic Digestion. London: Applied Science Publisher, 1980:61-89.
- [12] Hwang M H, Jang N J, Hyun S H, et al. Anaerobic bio-hydrogen production from ethanol fermentation: The role of pH[J]. Journal of Biotechnology, 2004, 111(3):297-309.
- [13] 廖晓聪, 罗智宇, 赵野, 等. 餐厨全混厌氧消化工程的启动调试[J]. 中国给水排水, 2019, 35(1):31-37.

- [14] 王大龙. 餐厨垃圾干式高温两相厌氧发酵性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [15] 张玉静, 蒋建国, 王佳明. pH 值对餐厨垃圾厌氧产酸的影响[J]. 中国给水排水, 2013, 29(1):30-33.
- [16] 刘杨, 黄剑宗, 何迪, 等. 餐厨垃圾厌氧发酵产甲烷性能的研究[J]. 轻工科技, 2012, 28(10):79-80.
- [17] 王龙, 邹德勋, 刘研萍, 等. 进料负荷对中试规模餐厨和果蔬混合厌氧消化的影响[J]. 中国沼气, 2014, 32(1): 37-42.
- [18] Chen X, Yan W, Sheng K C, et al. Comparison of high-solids to liquid anaerobic co-digestion of food waste and green waste[J]. Bioresource Technology, 2014, 154 (3):215-221.
- [19] 王冰洁, 王金辉, 黄怡然, 等. 餐厨垃圾固相物料与厨余垃圾混合中温厌氧消化工程中试研究[J]. 中国沼气, 2014, 32(1):75-79.

Experimental study on anaerobic fermentation and methane production from kitchen waste with high solid content

WANG Yanling¹, DONG Zhiying², FAN Xing^{3*}, WANG Dalong⁴

(1.Department of Campus Planning & Construction, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.School of Civil and Environmental Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3.Ningbo City Infrastructure Construction & Development Center, Ningbo 315040, China;

4.College of Science and Technology of Ningbo University, Ningbo 315300, China)

Abstract: The operational stability of anaerobic thermophilic fermentation with high solid content (TS>20%) is examined by utilizing kitchen waste treated as fermented raw material and fermenting tank sludge as inoculation sludge. Experimental study on methane production with continuous anaerobic fermentation is conducted. It indicates that the maximum organic loading rates of the methanogenic reactor read $3.99 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$. Under this condition, biogas production is found to be $0.61 \text{ m}^3 \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, and the gas production rate of average volume reaches $2.53 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, with average methane concentration being 52.82%. The results show that anaerobic fermentation and methane production from kitchen waste with high solid content can be achieved at a high organic loading rate.

Key words: kitchen waste; high solid content; thermophilic; anaerobic fermentation

(责任编辑 韩 超)