

高温厌氧消化处理餐厨垃圾试验研究

李超伟^{1,2}, 康 勇¹, 高 磊², 张宝库², 鲁 江³

(1. 天津大学化工学院, 天津 300192; 2. 煤基低碳能源国家重点实验室, 新奥科技发展有限公司, 河北 廊坊 065001; 3. 韶关钢铁焦化厂, 广东 韶关 512123)

摘 要: 以食堂餐厨垃圾为原料, 经分拣及粉碎预处理, 按一定比例投入 50 L 厌氧反应器。利用大型秸秆沼气中温厌氧反应器内沼液作为接种菌种, 控制厌氧消化温度在 $55^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 连续监测系统 pH 值, 沼气产量及沼气成分, 进行餐厨垃圾的产气性能及规律评价试验。研究结果表明: 采用中温沼液作为菌种经缓慢升温驯化, 经 30 天连续厌氧试验, 每吨含水率 16.7% 的餐厨垃圾可降解产生 $107 \sim 111 \text{ m}^3$ 沼气, 沼气中甲烷含量约 53%, 硫化氢含量低于 $150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。餐厨垃圾厌氧消化初期酸化迅速, 设计及调试过程中应控制进料有机负荷。

关键词: 餐厨垃圾; 厌氧消化; 沼气; 有机负荷

中图分类号: S216.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1166(2014)03-0018-05

Characteristics of Thermophilic Anaerobic Digestion of Kitchen Waste / LI Chao-wei^{1,2}, KANG Yong¹, GAO Lei², ZHANG Bao-ku², LU Jiang³ / (1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300192, China; 2. State Key Laboratory of Coal-based Low Carbon Energy, ENN Research and Development Co., Ltd, Langfang 065001, China; 3. Shaoguan Iron and Steel Coking Plant, Shaoguan 512123, China)

Abstract: An experiment was done that, sampling from canteen kitchen, food waste was used as raw material, and it was put into a 50L anaerobic reactor according to a certain proportion after sorting and grinding pretreatment. The slurry from a straw mesophilic anaerobic reactor was used as the inoculants. Control the anaerobic digestion temperature at $55^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, and continuously monitor the pH value, biogas production and the biogas composition. The result showed that, the mesophilic biogas slurry could be acclimated through slow temperature increasing, after 30 days of continuous anaerobic fermentation, per ton of the kitchen waste with moisture content of 16.7% could produce $107 \sim 111 \text{ m}^3$ of biogas, in which the methane content was about 53%, and the hydrogen sulfide was less than $150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. The initial acidification of kitchen waste anaerobic digestion was rapid, and so the organic load should be well controlled during process designing and debugging.

Key words: kitchen waste; anaerobic digestion; biogas; organic load

餐厨垃圾是人们日常生活及食品加工过程中产生的食品废料, 其成分主要为米饭、蔬菜、肉类、骨头、水等。餐厨垃圾富含有机物, 含水率高, 易腐烂变质, 其在运输与处理的过程中不仅产生大量毒素, 散发恶臭气体, 而且污染水体和大气。长期以来, 我国的餐厨垃圾都是以饲养牲畜为主, 部分被不法商贩用于提炼猪油, 还有一部分与其他生活垃圾混在一起处理。随着经济的不断发展, 城镇人口的增加, 餐厨垃圾的产量急剧增长, 传统的处置方式(如填埋)已不能满足环境和卫生安全的要求。餐厨垃圾是资源型废弃物, 利用厌氧发酵法将其资源化处理逐渐成为人们关注的焦点。厌氧发酵处理技术, 不

仅可以处理大量餐厨垃圾, 且发酵周期短, 产生大量清洁能源——沼气, 沼液和沼渣可转化为农业有机肥。据对餐厨垃圾厌氧发酵的研究表明, 餐厨垃圾的产沼气率大于 $435 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} [1-3]$, 即 1 t 餐厨垃圾(湿基)厌氧发酵可产 87 m^3 沼气。因此, 以餐厨垃圾为资源, 变废为宝, 势必将成为未来大规模处理餐厨垃圾的主要途径。餐厨垃圾中不同的物理组分产沼气能力不同, 因而组成不同的餐厨垃圾产沼气的的能力也不同^[5-9]。以某公司食堂的餐厨垃圾为原料, 经分拣及粉碎预处理后, 采用高温厌氧消化, 连续监测系统 pH 值、沼气产量及沼气成分, 进行餐厨垃圾的产气性能及规律评价试验, 以期餐厨垃圾

收稿日期: 2013-09-29

项目来源: 廊坊市科学技术与发展计划项目(2011013001A)

作者简介: 李超伟(1980-), 男, 汉, 江苏徐州人, 博士, 主要从事废水处理、固体废弃物厌氧消化处理、沼气及填埋气净化提纯技术研发及工程设计等工作, E-mail: lichaowei@gmail.com

资源化处理工程提供设计及调试依据。

1 实验材料与方法

1.1 试剂及仪器

试剂: 分析试剂皆为分析纯。

仪器: pH-3S 型 pH 计(上海雷磁), pH-3050 工业在线 pH 计(台湾 SUNTEX), Pt-100 温度传感器, SGY-2 × 50L 微生物反应器(常州三高); Biogas-Check 便携式沼气分析仪(英国 Geotech) 等。

1.2 实验原料及预处理

餐厨垃圾来源: 某公司食堂新鲜剩饭剩菜, 取 6 kg。

原料预处理: 用餐厨垃圾粉碎机, 将所取物料进行粉碎, 粉碎后颗粒直径约 5 mm, 搅拌均匀, 保存于 4℃ 环境中。搅拌均匀后, 取 100 mL 浆液进行分析, 数据如表 1 所示。

1.3 菌种来源及性质

厌氧消化反应器菌种取自某大型秸秆中温厌氧消化沼气工程的沼液, 沼液成分见表 2 所示。

表 1 餐厨垃圾主要成分

pH 值	碱度 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	氨氮 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	悬浮物 %	总磷 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	灰分 %	总固体 %	电导率 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	油 %
4.20	14.8	54.6	13.7	0.22	2.29	16.7	18200	6.19

表 2 接种沼液成分

pH 值	碱度 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	氨氮 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	悬浮物 %	灰分 %	总固体 %	挥发酸 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	COD $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
8.05	131	586	0.21	0.73	1.29	499	9.56×10^3

1.4 试验装置

试验装置由两套带温控精密控制的厌氧消化罐组成, 包括厌氧消化罐、搅拌机、集气器、水封罐、热

水箱、循环泵、电磁阀、电控柜、温度自控系统以及相应管路组成。如图 1 所示。

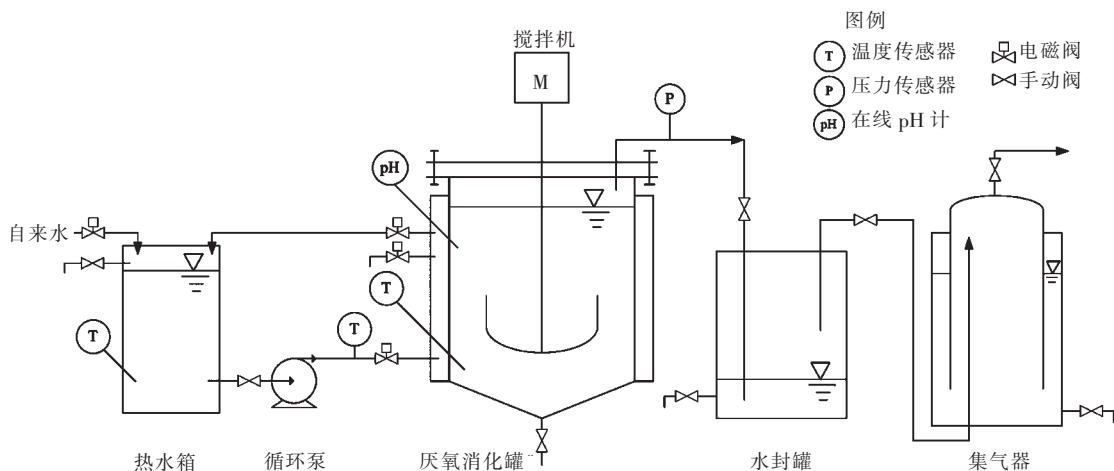


图 1 试验装置流程示意图

1.5 试验步骤

(1) 检验试验装置处于完好状态, 校正相关仪表;

(2) 从某大型秸秆中温厌氧消化沼气站取沼液 0.120 m^3 , 搅拌均匀, 平均分配投入到两个厌氧消化罐中(有效容积 50 L), 每个消化罐各投加 45 L 沼液;

(3) 密闭厌氧消化罐, 对中温菌种进行高温驯化, 每天升高系统温度 $1^\circ\text{C} \sim 2^\circ\text{C}$, 直到温度升到 55°C , 保持温度稳定 5 ~ 7 天;

(4) 取预处理好的餐厨垃圾浆液, 恢复至室温, 分别投入 2.0 kg, 3.76 kg 到 F1 及 F2 厌氧消化罐中, 加入餐厨垃圾后罐内总固体浓度分别为 1.95% 及 2.48%;

(5) 密闭厌氧消化罐, 快速用氮气置换罐内空气, 直至氧气含量低于 1%;

(6) 开始厌氧消化批次试验, 每天定期记录数据, 排出集气器中沼气, 分析沼气组分。

2 试验结果与分析

2.1 沼液 pH 值变化

利用安装在罐体上的工业在线 pH 计对沼液 pH 值变化进行连续监测,变化趋势如图 2 所示。

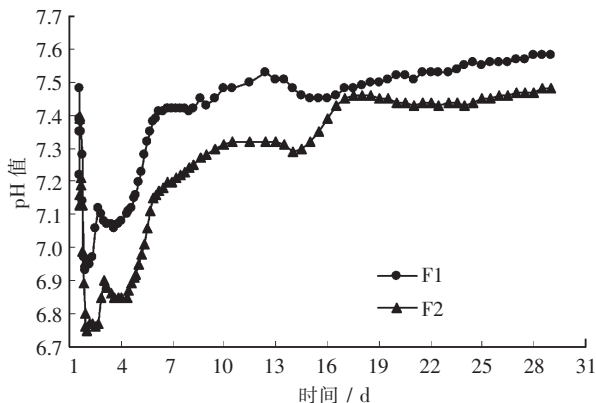


图2 pH 值变化曲线

F1 和 F2 罐内 pH 值都经历了先急速降低再快速升高再缓慢降低再缓慢升高到稳定的过程^[10-12]。刚加入餐厨垃圾后,罐内 pH 值降至 7.4 左右,说明沼液的 pH 值缓冲能力较强,高浓度的氨氮使 pH 值保持稳定。但稍后两罐 pH 值均快速下降,F1 罐内 pH 值在反应 16 小时后降至最低 6.93,F2 罐内 pH 值在反应 24 小时后即降至最低 6.75。这主要是因为沼液中的兼性厌氧菌群活性较高,餐厨垃圾中的淀粉、糖类等易降解的物质首先被兼性菌水解酸化,产生大量的乙酸,导致 pH 值快速降低;第 2~4 天,因蛋白质被水解成氨基酸,氨基酸进而被降解产生更多氨氮,缓冲体系重新建立,pH 值快速上升;但又因氨基酸、脂肪酸、多糖的降解产生更多的乙酸又使 pH 值降低,但更多的氨氮和二氧化碳形成了更为稳定的 pH 值缓冲体系,因此 pH 值难以再降至新低;第 5 天以后甲烷菌逐渐将乙酸、氢气、二氧化碳等转化为甲烷和二氧化碳,产生更多的碱度,pH 值逐渐升高,厌氧消化进入彻底的甲烷化过程^[13-18],沼气中的甲烷浓度也升高至 50% 以上,如图 4 所示。在第 13~15 天,F1 和 F2 罐内 pH 值都有所波动,先降低后升高,相应甲烷浓度也有所变化,这应和系统内的纤维素、半纤维素类以及长链脂类的降解有关。最终,细菌进入内源呼吸阶段,pH 值都升至 7.5 左右,系统保持稳定。

2.2 沼气产量变化

每天按时记录集气器内的沼气产量,利用便携式沼气分析仪监测沼气组分,并及时排空。F1 及

F2 日产沼气量如图 3 所示。

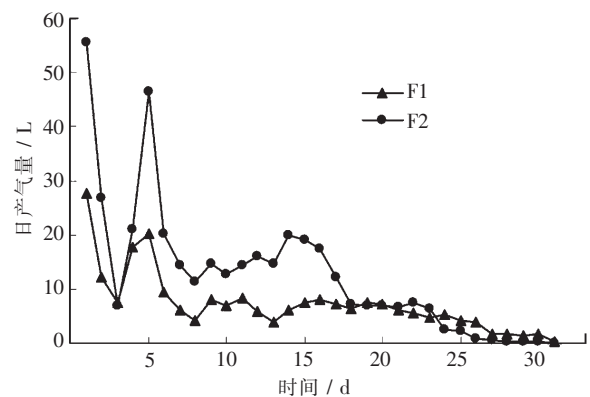


图3 两反应器日产沼气量变化曲线

反应前期日产气量波动较大,且 F2 产气量是 F1 产气量的 2 倍;厌氧消化第 18 天后两反应器日产气量逐渐减小,且不成比例,这说明易降解物质逐渐降解完全,少量的难降解物质继续缓慢降解;第 25 天后,细菌进入内源呼吸阶段,日产气量很小,F1 产气量与 F2 产气量相当。

产气量的变化、沼气中组分变化和沼液的 pH 值变化具有相关性。在消化初期第 1~2 天,pH 值快速降低,进入酸化阶段,产气量也是先高后迅速降低,沼气中以二氧化碳为主;厌氧消化第 3~5 天,pH 值先升高后降低,产气量先降低后升,沼气中还是以二氧化碳为主,但甲烷浓度逐渐升高;消化第 5 天以后,pH 值慢慢升高,产气量逐渐降低,沼气中以甲烷为主,且浓度逐渐升高,二氧化碳组分降低。

经计算,F1 及 F2 累计产气量分别为 0.221 m^3 , 0.404 m^3 。

2.3 沼气中甲烷和硫化氢浓度变化

利用便携式沼气分析仪分析每天所产沼气体体组成。沼气中甲烷浓度及硫化氢浓度变化分别如图 4 及图 5 所示。

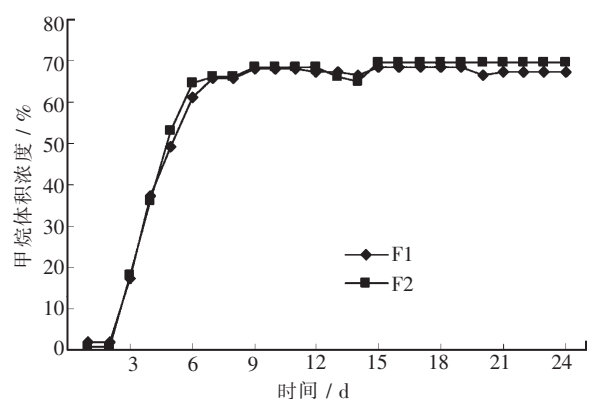


图4 甲烷浓度变化曲线

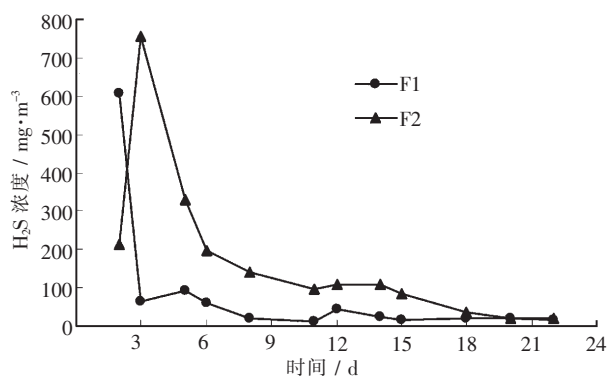


图5 硫化氢浓度变化曲线

F1 所产沼气第1天甲烷浓度1.26%，二氧化碳浓度高达76.9%，其余为氮气、氢气及氧气(0.48%)；在第6天甲烷浓度达到49.3%，二氧化碳浓度降至42.7%；之后甲烷浓度逐渐升高，最高达到68.6%，二氧化碳浓度降至25%。F2 所产沼气中气体组分变化趋势和F1基本保持一致。

H_2S 来自有机废弃物中蛋白质、氨基酸中的硫和硫酸盐的还原，不同发酵原料和条件影响沼气中 H_2S 的浓度。有研究表明：1) 硫酸盐还原菌与甲烷菌对共同底物(乙酸和氢气)有竞争关系；2) 硫酸盐还原产生的 H_2S 对甲烷菌有毒害作用。从图4和图5两条曲线可以看出沼气中甲烷含量和硫化氢含量具有相关性，随厌氧消化时间，甲烷浓度逐渐升高，硫化氢浓度逐渐降低。

3 结论

经过对试验过程的连续监测及结果分析，可得出以下结论：

(1) 中温沼气工程的沼液可以作为高温厌氧消化工程的菌种，可采取缓慢升温的方法进行菌种驯化；

(2) 餐厨垃圾成分复杂，酸化迅速，在设计及调试过程中，需要控制厌氧消化系统有机负荷，正常运行过程中不需要添加碱性药剂即可保持pH值稳定；

(3) 每吨含固率为16.7%餐厨垃圾经30天厌氧消化累计可产生107~111 m³沼气，产气率较高；

(4) 累积沼气中平均甲烷含量可达53%，可用于发电、净化提纯制生物天然气等高值开发利用；累积沼气中平均硫化氢含量低于150 mg·m⁻³，可采用干式氧化铁法进行脱硫处理，投资较低，运行管理简便；

(5) 采用高温厌氧消化处理餐厨垃圾，可降解有机物降解彻底，产气率高，可杀死病原菌。

参考文献:

- [1] Zhang R H, Hamed M, Hartman K, et al. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(4): 929-935.
- [2] LIU G Q, Zhang R H, Hamed 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.
- [3] 王延昌, 袁巧霞, 谢景欢, 等. 餐厨垃圾厌氧发酵特性的研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, 9(3): 1677-1682.
- [4] 边炳鑫, 赵由才, 康文泽, 等. 农业固体废物的处理与综合利用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 205-206.
- [5] Davidsson A, Oumvberger C, Christensen T H, et al. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste [J]. *Waste Management*, 2007, 27(3): 406-414.
- [6] Eleazer W E, Odle W S, Wang Y S, et al. Biodegradability of municipal solid waste components in laboratory-scale landfills [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997(31): 911-917.
- [7] Hansan T L, Jansen J I C, Spliid H, et al. Composition of source-sorted municipal organic waste collected in Danish cities [J]. *Waste Management*, 2007, 27(4): 510-518.
- [8] CHI Ze-zhi, GONG Hu-juan, JIANG Ru, et al. Overview on LFG Projects in China [J]. *Waste Management*, 2010, 30(6): 1006-1010.
- [9] 陆梅, 毛玉荣, 杨康林, 等. 沼液沼渣的利用 [J]. *农技服务*, 2007, 24(5): 37-39.
- [10] 张波, 史红钻, 张丽丽, 等. pH对厨余废物两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(5): 665-669.
- [11] Christ O, Wilderer P A, Angerhofer R, et al. Mathematical modeling of the hydrolysis of anaerobic processes [J]. *Water Science Technology*, 2000, 41(3): 61-65.
- [12] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 81.
- [13] Lim S J, Kim B J, Jeong C M, et al. Anaerobic organic acid production of food waste in once-a-day feeding and drawing-off bioreactor [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(16): 7866-7874.
- [14] Park Y, Hong F, Cheon J, et al. Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristics between singlephase and two-phase systems for kitchen garbage treatment [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2008, 105(1): 48-54.

(下转第7页)

- impact observed microbial community composition in permafrost samples [J]. FEMS microbiology ecology, 2014, 87: 217 – 230.
- [7] 蒋云霞, 郑天凌. 不同提取缓冲液对红树林土壤 DNA 提取品质的影响 [J]. Journal of tropical oceanography, 2011,30: 87 – 93.
- [8] 陈竹, 陈元彩, 付时雨, 詹怀宇. 环境样品中 DNA 提取方法的研究进展 [J]. 环境污染和防治, 2007,29: 537 – 544.
- [9] 裴杰萍, 端青. DNA 提取方法的研究进展 [J]. 微生物学免疫学进展, 2004,32: 76 – 78.
- [10] 张琴, 荚荣, 豆长明, 谢贤政. 重金属污染土壤总 DNA 提取方法的研究——土壤预处理和硫酸铵铝在 DNA 提取中的应用 [J]. 微生物学通报, 2014,41: 191 – 199.
- [11] 何乔, 丁晨, 李贵中, 陈浩, 承磊, 张辉. 不同成熟度煤样产甲烷潜力 [J]. 微生物学报, 2013,53: 1187 – 1197.
- [12] J Peng, Z Lu, J Rui, Y Lu. Dynamics of the Methanogenic Archaeal Community during Plant Residue Decomposition in an Anoxic Rice Field Soil [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008,74: 2894 – 2901.
- [13] Y Morono, T Terada, T Hoshino, F Inagaki. A hot – alkaline DNA extraction method for deep subseafloor archaeal communities [J]. Applied and environmental microbiology,2014: 04150 – 04113.
- [14] R J Henry, A Furtado. Cereal Genomics: Methods and Protocols [M]. Humana Press, 2014.
- [15] 徐晓宇, 闵航, 刘和, 王远鹏. 土壤微生物总 DNA 提取方法的比较 [J]. Journal of agricultural biotechnology, 2005,13: 377 – 381.
- [16] L Cheng, C Ding, Q Li, Q He, L r Dai, H Zhang. DNA – SIP reveals that Syntrophaceae play an important role in methanogenic hexadecane degradation [J]. PloS one, 2013,8: e66784.
- [17] J R Lei Cheng, Qiang Li, Hui Zhang Yahai Lu. Enrichment and dynamics of novel syntrophs in a methanogenic hexadecane – degrading culture from a Chinese oilfield [J]. FEMS Microbiology Ecology, 2012,83: 757 – 766.
- [18] T Lueders, M Manefield, M W Friedrich. Enhanced sensitivity of DNA – and rRNA – based stable isotope probing by fractionation and quantitative analysis of isopycnic centrifugation gradients [J]. Environmental Microbiology, 2004,6: 73 – 78.
- [19] T L Yahai Lu, Michael W, Friedrich R. Conrad, Detecting active methanogenic populations on rice roots using stable isotope probing [J]. Environmental Microbiology, 2005,7: 326 – 336.
- [20] 马可. 水稻土中甲烷循环的微生物学机理及其主要调控因子 [D]. 中国农业大学博士学位论文, 2010.
- [21] 裘琼芬. 水稻田中甲烷氧化菌的群落组成和活性及其对氮肥的响应 [D]. 中国农业大学博士学位论文, 2010.
- [22] D Lane. 16S/23S rRNA Sequencing, in: E. Stackebrandt, M. Goodfellow (Eds.) Development and application of nucleic acid probes [J]. John Wiley & Son Ltd, 1991: 115 – 175.
- [23] R Grosskopf, P H Janssen, W Liesack. Diversity and structure of the methanogenic community in anoxic rice paddy soil microcosms as examined by cultivation and direct 16S rRNA gene sequence retrieval [J]. Appl Environ Microbiol, 1998,64: 960 – 969.
- [24] D A Stahl, R Amann. Nucleic acid techniques in bacterial systematics, in: E. Stackebrandt, M. Goodfellow (Eds.) [C] //Development and application of nucleic acid probes, New York: John Wiley & Son Ltd, 1991.

(上接第 21 页)

- [5] Carnerio T F, Perez M, Romero L I. Influence of total solid and inoculum contents on performance of anaerobic reactors treating food waste [J]. Bioresource Technology, 2008,99(15): 6994 – 7002.
- [6] 赵杰红, 张波, 蔡伟民. 温度对厨余垃圾两相厌氧消化中水解和酸化过程的影响 [J]. 环境科学, 2006,27(8): 1682 – 1686.
- [7] 马放, 戴爱临, 任南琪, 等. 产酸相最佳发酵类型 [J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1995,28(5): 63 – 68.
- [8] Neves L, Oliveira R, Alves M M. Influence of inoculum activity on the bio – methanization of a kitchen waste under different waste/inoculum ratios [J]. Process Biochemistry, 2004,39(12): 2019 – 2024.
- [9] Pan J M, Zhang R H, Hamed M, et al. Effect of food to microorganism ratio on biohydrogen production from food waste via anaerobic fermentation [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008,33(23): 6968 – 6975.
- [20] 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]. Biochemistry Process, 2005,44(11): 3580 – 3586.