

餐厨垃圾固相物料的中温厌氧消化中试研究

王冰洁¹, 王金辉¹, 黄怡然¹, 涂凌波¹, 黄安娜², 朱建林¹

(1. 宁波大学 建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波开诚生态技术有限公司, 浙江 宁波 315176)

摘要: 采用有效容积为 4 m^3 的全混装置, 对餐厨垃圾经精细预处理后的固相物料进行了中温 $[(35 \pm 2)^\circ\text{C}]$ 厌氧消化处理中试研究, 考察了进料有机负荷(OLR)及氨氮对产沼气能力、处理效果及运行稳定性的影响。结果表明, 此类物料具有挥发性固体(VS)和挥发性脂肪酸(VFA)高而C/N值低的特性。其厌氧消化最佳运行工况为 $\text{OLR} = 4.77\text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $\text{HRT} = 50\text{ d}$ 。其容积产气率最大为 $2.56\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 且整体稳定于 $1.95 \sim 2.10\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, 气体甲烷含量维持在60%以上, 总固体(TS)去除率可达93%。在高OLR $[5.97 \sim 6.86\text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})]$ 条件下, VFA出现积累而氨氮浓度可维持相对稳定。当氨氮浓度 $< 6\,000\text{ mg/L}$ 时, 系统对VFA的积累并不敏感, VS产甲烷率仍可达 $0.32\text{ m}^3/\text{kgVS}$ 。但当氨氮浓度上升至 $6\,000\text{ mg/L}$ 以上时, 产甲烷微生物活性受到明显抑制。因此控制氨氮浓度 $< 6\,000\text{ mg/L}$ 是本系统稳定运行的关键。

关键词: 餐厨垃圾; 固相物料; 中温厌氧消化; 有机负荷; 氨氮

中图分类号: TU993.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)01-0094-05

Pilot-scale Research on Mesophilic Anaerobic Digestion of Solid Kitchen Waste

WANG Bing-jie¹, WANG Jin-hui¹, HUANG Yi-ran¹, TU Ling-bo¹, HUANG An-na², ZHU Jian-lin¹

(1. Faculty of Architectural, Civil Engineering and Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Kaseen Ecology Technology Co. Ltd., Ningbo 315176, China)

Abstract: Under mesophilic condition of $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$, pilot-scale experiments were carried out to study the impact of organic loading rate (OLR) and ammonia nitrogen on the anaerobic digestion of the fine pretreated solid kitchen waste using a 4 m^3 fully mixing reactor. The results showed that the solid waste was characterized by high concentrations of volatile solid (VS) and volatile fatty acid (VFA) with low C/N. The system reached the optimal operating condition at $\text{OLR} = 4.77\text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, in which the maximum volumetric gas production rate reached $2.56\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and was stabilized between $1.95\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ and $2.10\text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, the methane content of gas was above 60%, and the removal rate of total solid (TS) was 93%. In the case of high OLR of $5.97 \sim 6.86\text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, VFA tended to accumulate while ammonia nitrogen concentration remained relatively stable. The system was insensitive to VFA accumulation when ammonia nitrogen concentration was below $6\,000\text{ mg/L}$, and the methane-pro-

ducing rate of VS remained at 0. 32 m³/kgVS. However, when ammonia nitrogen concentration was raised beyond 6 000 mg/L, the methanogenic microbial activity was suppressed significantly. Therefore, ammonia nitrogen concentration <6 000 mg/L was the key characteristic for the stable operation of the system.

Key words: kitchen waste; solid phase stuff; mesophilic anaerobic digestion; organic loading rate; ammonia nitrogen

采用厌氧方法处理餐厨垃圾时,为保证厌氧过程的稳定性并回收工业油脂,需要对物料进行分拣、除砂、破碎、制浆、高温(80 ℃)蒸汽提油以及油-水-固三相分离等预处理^[1~3]。餐厨垃圾处理企业大多将三相分离产生的液相物料(总固体浓度 TS < 4%)进入湿式全混系统(CSTR),并在中温条件下进行厌氧处理^[3],而固相物料(TS > 25%)适合于采用干式厌氧消化工艺进行处理。与湿式厌氧相比,干式厌氧为高固厌氧过程,具有能量消耗少、需要处理的污水少、进料有机负荷(OLR)高、对预处理要求不严等优势,已成为欧美国家处理固体有机废物的主流方法^[4,5]。然而现有众多关于餐厨垃圾厌氧处理的研究均局限于实验室规模,特别是其采用的物料与实际工程中经预处理后的固相物料性质存在很大差异。所以用原生餐厨垃圾进行实验室规模的干式厌氧处理试验,基本不能反映工业化规模精细预处理过程后的真实情况。此外,目前餐厨垃圾固相物料的干式厌氧在国内几乎没有工程应用实例^[6],因此有必要通过中试研究此类物料在厌氧消化过程中的特征,并为实际工程应用提供设计和运行参数。

笔者设计了一个有效容积为 4 m³ 的干式厌氧中试装置,采用湿式启动并逐步过渡到干式的方法,分析了 OLR 变化对系统产沼气能力、处理效果和运行稳定性的影响,以期餐厨垃圾固相物料厌氧消化的工程应用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

进料餐厨垃圾固相物料来自宁波开诚生态技术有限公司生产车间,由餐厨垃圾经滤水、分拣、除砂、破碎、制浆、高温提油、三相分离等预处理工序产生,其性质见表 1。

接种污泥取自该公司正在运行的 CSTR 中温厌氧发酵罐。其性质如下:pH 值为 7. 38,COD、VFA、氨氮分别为 13 281. 3、1 485、1 124 mg/L,TS 为

1. 85%,VS/TS 值为 41. 53%,C/N 值为 11. 7。

表 1 进料餐厨垃圾固相物料性质

Tab. 1 Characteristics of solid phase stuff of kitchen waste

项目	pH 值	COD/ (g · L ⁻¹)	TS/%	VS : TS/ %	VFA/ (mg · L ⁻¹)	C/N 值
范围	4. 05 ~ 4. 5	220 ~ 270	25 ~ 29	83 ~ 89	5 850 ~ 6 200	10 ~ 11
均值	4. 3	250	27	88. 4	6 000	10. 6

1.2 试验装置与方法

试验装置为自行设计的全混式反应器,有效容积为 4 m³,罐体由两层钢板卷制焊接而成,内设搅拌装置,周身缠有加热带并覆盖保温材料以维持中温条件,配置密闭性好的绞龙装置以满足进出料要求,罐体及相关设备固定于钢架结构的试验平台(见图 1)。

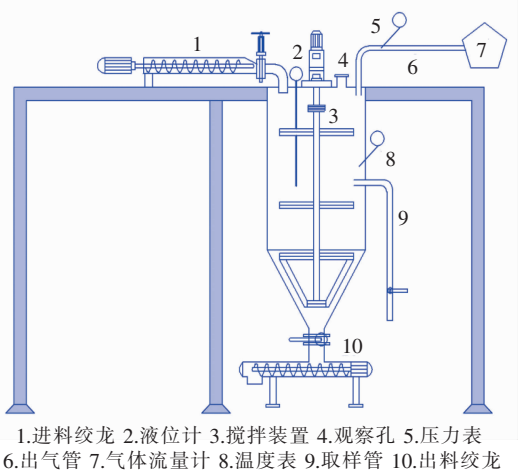


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Diagram of reactor for kitchen waste treatment

试验以湿式方法启动,开始时向反应罐中一次性加入罐体有效容积 90% 的接种污泥^[7],温度设定为 35 ℃。采用半连续式进料,每天定时定量分批进料,每批进料量控制为 20 ~ 30 kg。进料时启动搅拌并维持 30 min,每隔 24 h 取样分析。启动阶段日进料总量为 24 kg,当 pH 值回升并稳定在 7. 5 以上,日产气量上升至峰值,视作启动成功,进入运行阶段。

分阶段增加进料量,使 OLR 由 $1.43 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐步提高至 $6.86 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,停留时间由 167 d 减少至 35 d,观察产气能力、处理效果和系统运行稳定性。当日产气量达到稳定状态、pH 值波动较小并维持在 7.5 以上、其他指标分析结果稳定时视作该阶段结束,进入下一个阶段,如此阶段性推进试验,直至 pH 值连续下降、产气效果显著降低,完成试验,装置共运行 120 d。试验开始后数天不出料,待罐内液位达到规定液位时每天出料,出料量以维持罐内液位恒定为原则。

1.3 分析方法

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定;VFA 采用蒸馏滴定法测定;COD 采用 COD 快速测定仪测定;pH 值采用智能型酸度计测定;TS 和 VS 采用重量法测定;甲烷含量采用沼气分析仪测定;碱度采用酸碱指示剂法测定。

2 结果与分析

2.1 沼气产率

容积产气率、气体甲烷含量、VS 产气率和 VS 产甲烷率的情况如图 2 所示。根据图中指标的变化,可以将试验过程分为启动、稳定运行以及 OLR 过量 3 个阶段。

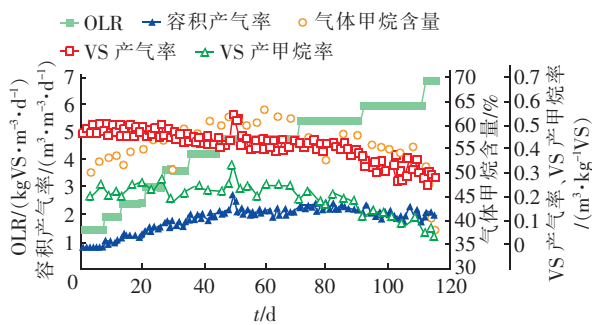


图2 容积产气率、气体甲烷含量、VS 产气率和 VS 产甲烷率的变化

Fig.2 Variation of volumetric gas production rate, methane content, gas production rate of VS and methane-producing rate of VS

启动阶段:首先 OLR 控制在 $1.43 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,此时容积产气率较低,气体甲烷含量约为 50%,但 VS 产气率、VS 产甲烷率分别达 0.45 、 $0.20 \text{ m}^3/\text{kgVS}$ 以上,说明在较低的 OLR 条件下,系统对固相物料可以快速适应,厌氧微生物具有较强的活性。

稳定运行阶段:容积产气率和气体甲烷含量逐步增加,VS 产气率和 VS 产甲烷率维持相对稳定。

当 $\text{OLR} = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $\text{HRT} = 50 \text{ d}$ 时,容积产气率整体趋于稳定在 $1.95 \sim 2.10 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 之间,最大值为 $2.56 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;气体甲烷含量由 50.3% 提升至 62.8%,并维持在 60% 以上;VS 产气率和 VS 产甲烷率出现最大值,分别为 0.54 和 $0.32 \text{ m}^3/\text{kgVS}$ 。

OLR 过量阶段: $\text{OLR} = 5.37 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,VS 产气率及 VS 产甲烷率均出现下降趋势,容积产气率随 OLR 的提升有小幅增长,维持在 $2.10 \sim 2.25 \text{ m}^3/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。气体甲烷含量波动较大,且其均值低于 $\text{OLR} = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时的水平。继续增大 OLR 至 $5.97 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,由于 OLR 过大,VFA 快速积累,容积产气率下降,气体甲烷含量也降低。当 $\text{OLR} = 6.86 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,甲烷含量降至 38.4%,停止进料。

综上所述, $\text{OLR} = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、 $\text{HRT} = 50 \text{ d}$ 为最佳运行工况。

2.2 对有机物的去除

随着 OLR 的增加,TS 浓度逐渐增加。试验过程中加入固相物料的固体成分总量为 2042.62 kg ,根据每日出料 TS 的实测浓度及出料量计算,出料中的固体成分总量为 142.8 kg ,由此计算出试验消化的固体成分总量为 1899.82 kg ,TS 去除率达 93%,说明系统对此类物料具有很强的厌氧消化能力。因此,试验过程中 TS 增长缓慢,仅由启动时的 1.85% 上升至结束时的 5.43%。

对 COD 的检测表明,出料 COD 从 10.48 g/L 增至 46.78 g/L ,COD 去除率从启动时的 96.12% 逐步下降到 82% 左右,稳定运行时维持在 85% 以上,说明系统对固相物料的 COD 有较好的去除效果。

2.3 氨氮与VFA 的变化及其对系统稳定性的影响

图3为 VFA、氨氮和碱度的变化。

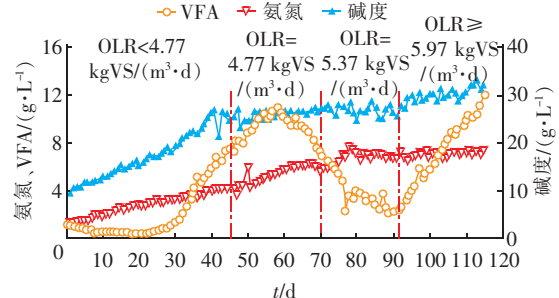


图3 VFA、氨氮、碱度的变化

Fig.3 Variation of VFA, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and alkalinity

由图3可知,氨氮和碱度均逐渐增加,氨氮从1 420 mg/L增加到了7 455 mg/L,碱度从9 697.19 mg/L增加到了32 219.69 mg/L,VFA则出现了多段起伏。对照图2:①当 $OLR < 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,尽管氨氮和VFA浓度持续上升,但甲烷含量也在持续上升,并在 $OLR = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 期间内基本保持稳定,说明在此阶段氨氮抑制作用对产甲烷效果影响不明显。②在 $OLR = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的前10 d(第45~55天)内VFA升高,最高达10 860 mg/L,这是由于系统还没有适应OLR的增高所致,但因氨氮浓度较低($< 5\,000 \text{ mg/L}$),高浓度的VFA并未对产气效率和气体甲烷含量造成影响;并且在 $OLR = 4.77 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的后15 d内(第55~70天),VFA持续降低,且产气正常,此时氨氮浓度 $< 6\,000 \text{ mg/L}$,说明在此氨氮浓度下,系统可以较好地适应OLR。③在 $OLR = 5.37 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 开始后的1~6 d内(第71~76天),VFA仍在下降,这应该是前一阶段VFA下降趋势的延续,说明这几天增加的OLR并不足以弥补VFA的消耗;随后进行至第90天时,VFA基本波动于1 800~3 100 mg/L之间。尽管VFA浓度较低,但甲烷含量出现明显下降趋势。其原因可能是氨氮浓度持续上升,此时氨氮已经超过6 000 mg/L,并在第75~90天期间内达7 000 mg/L以上,较低的VFA浓度对高浓度氨氮的缓和作用降低,从而使得产甲烷微生物的活性下降。④当 $OLR \geq 5.97 \text{ kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,氨氮浓度维持在7 000 mg/L左右,VFA快速积累,沼气产率和甲烷含量持续下降;特别是当OLR增至6.86 $\text{kgVS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,VFA上升至12 060 mg/L,甲烷含量降至38.4%,说明系统已无法适应如此高的氨氮和VFA浓度,面临崩溃风险。

综上所述,氨氮浓度对系统的稳定运行具有重要影响。当氨氮 $< 6\,000 \text{ mg/L}$ 时,即使VFA持续累积至高位,但产气效率及甲烷含量保持正常,说明氨氮抑制不显著;但当氨氮浓度 $> 6\,000 \text{ mg/L}$,即使在较低的VFA浓度下,产气效率及甲烷含量均显著降低;特别是当氨氮浓度达7 000 mg/L时,产气效率及甲烷含量均快速下降。说明高浓度氨氮对产甲烷微生物的抑制作用明显,对VFA的消耗能力下降,因而VFA持续积累。所以控制氨氮浓度 $< 6\,000 \text{ mg/L}$ 是本系统得以稳定运行的关键。

另外,试验过程中pH值基本维持在7.5以上;

VFA/碱度基本维持在0.4以下,其总体变化趋势同VFA保持一致。厌氧消化系统稳定运行过程中,VFA/碱度的破坏极限值为0.3~0.4^[8],而本试验过程中VFA/碱度基本小于0.4,故系统能够长时间稳定运行,pH值未出现明显波动。

3 讨论

本试验中,稳定运行阶段VS产甲烷率可达 $0.32 \text{ m}^3/\text{kgVS}$,但低于文献报道的 $0.35 \sim 0.61 \text{ m}^3/\text{kgVS}$ ^[9,10]。其原因可能是:此类物料pH值低而VFA高,对厌氧微生物冲击大;物料C/N值低,系统在高VFA和高氨氮浓度下运行,易产生抑制作用。唐波等^[11]报道,在高氨氮浓度(3 500 mg/L左右)条件下VS产甲烷率为 $0.15 \sim 0.26 \text{ m}^3/\text{kgVS}$ 。而本试验中,氨氮浓度高达6 000 mg/L时,VS产甲烷率仍能维持在 $0.25 \text{ m}^3/\text{kgVS}$ 左右。

根据容积产气率和气体甲烷含量的变化情况判断,氨氮浓度 $< 6\,000 \text{ mg/L}$ 时,即使VFA达10 860 mg/L,容积产气率和气体甲烷含量也未受影响,说明氨氮抑制的阈值浓度 $< 6\,000 \text{ mg/L}$ 。Lay等报道,氨氮浓度在1 670~3 720 mg/L时产甲烷细菌活性降低10%,在4 090~5 550 mg/L时则降低50%,在5 880~6 600 mg/L时则完全失去活性^[12]。本试验VFA和氨氮的抑制浓度明显高于该范围,可能是一定浓度范围内的氨氮可缓解VFA对产甲烷微生物活性的抑制,同时VFA对较高的氨氮浓度起缓冲作用^[13],致使产甲烷微生物对氨氮的敏感性延后。

针对试验末期VFA浓度持续上升、气体甲烷含量下降的现象,采取了停止进料的方式观察系统恢复情况。经过3~4 d,气体甲烷含量恢复至55%以上,说明随着进料的停止,系统内的VFA被消耗,气体甲烷含量逐渐回升。这一现象表明,在高氨氮浓度条件下,随着VFA浓度的降低,产甲烷微生物活性可以逐步恢复。因此“在氨氮为5 880~6 600 mg/L时产甲烷微生物完全失去活性”的结论可能不具有普遍性。

试验以湿式厌氧方法启动并逐步过渡到干式厌氧,但从实际运行情况来看,因为所用固相物料的VFA太高,厌氧微生物消耗等量的VFA,相应的TS比原生垃圾低得多,因此其TS消化很快、积累很慢,罐体内TS浓度始终达不到一般干式厌氧的TS浓度。如进一步增大进料量,则因产甲烷微生物来不及消耗过量的VFA而导致积累,易引起系统稳定性

下降,甚至崩溃。因此,如果以进料 TS 浓度来定义,本试验应该属于干式厌氧;如果以罐体内的 TS 浓度来定义,则只能属于湿式或半干式厌氧。

在 OLR 为 5.37 ~ 6.86 kgVS/(m³ · d) 的连续运行过程中,氨氮浓度基本稳定在 7 000 mg/L。唐波等^[11]报道,氨氮在系统中的积累呈现先快后慢趋势,且不会出现持续积累,而是积累到一定程度后会保持稳定,与本试验的结果一致,但其原因有待进一步研究。

4 结论

① 中试、中温条件下处理餐厨垃圾固相物料时,OLR = 4.77 kgVS/(m³ · d) 为最佳有机进料负荷,此时容积产气率稳定在 1.95 ~ 2.10 m³/(m³ · d),气体甲烷含量维持在 60% 以上。

② 当氨氮浓度上升至 6 000 mg/L 以上时,对产甲烷微生物活性的抑制作用明显,在高氨氮和高 VFA 条件下产气效率和气体甲烷含量显著下降,且易于导致系统崩溃。因此工业化厌氧处理餐厨垃圾固相物料时应严格控制 OLR,且氨氮浓度应控制在 6 000 mg/L 以下。进料时宜采用少量多次的进料方式。

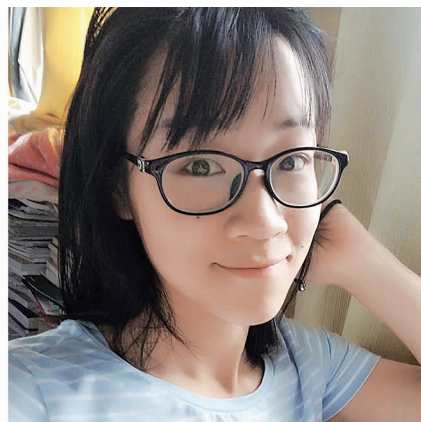
③ 本试验 VFA 和氨氮浓度对产甲烷微生物的抑制浓度明显高于现有文献报道,且在高氨氮浓度下受抑制的产甲烷微生物活性可以逐步恢复。其原因可能与所采用的物料同时具备高 VFA 和低 C/N 值的性质,以及反应体系中氨氮与 VFA 复杂的相互作用有关,但其机理有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 屈阳,潘天高,钟起隆,等. 餐厨垃圾预处理后的浆料减量试验研究[J]. 中国给水排水,2014,30(1):82-85.
- [2] 饶坤,谭小红,黄安娜,等. 二级串联 UASB 反应器处理餐厨垃圾废水研究[J]. 中国给水排水,2014,30(21):23-26.
- [3] 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.
- [4] Jha A K, Li J Z, Nies L, et al. Research advances in dry anaerobic digestion process of solid organic wastes[J]. Afr J Biotechnol, 2011, 10(65):14242-14253.
- [5] Rodríguez J F, Pérez M, Romero L I. Mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid

waste; optimisation of the semicontinuous process[J]. Chem Eng J, 2012, 193/194:10-15.

- [6] 伍华琛. 城市餐厨垃圾资源化技术应用现状与展望[J]. 再生资源与循环经济, 2015, 8(4):24-27.
- [7] 蒋建国,吴时雯,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.
- [8] Raposo F, Borja R, Martin M A, et al. Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation[J]. Chem Eng J, 2009, 149(1/3):70-77.
- [9] 徐衣显,田书磊,王伟. 餐厨垃圾半干式高温厌氧发酵快速启动试验[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(6):56-58.
- [10] 付胜涛,于水利,严晓菊,等. 剩余活性污泥和厨余垃圾的混合中温厌氧消化[J]. 环境科学, 2006, 27(7):1459-1463.
- [11] 唐波,李蕾,何琴,等. 总氨氮在餐厨垃圾厌氧消化系统中的积累及其抑制作用[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1):210-216.
- [12] Lay J J, Li Y Y, Noike T. Analysis of environmental factors affecting methane production from high solids organic waste[J]. Water Sci Technol, 1997, 36(6/7):493-500.
- [13] 许之扬. 餐厨垃圾固态厌氧消化过程内源性抑制效应研究[D]. 无锡:江南大学, 2014.



作者简介:王冰洁(1992-),女,山东日照人,硕士研究生,主要研究方向为城市固体废弃物处理。

E-mail:604071982@qq.com

收稿日期:2017-07-03